

第四回 核磁気共鳴討論会

講演要旨集

1964年11月13日(金)14日(土)

於 東京大学理学部化学講堂

日 本 化 学 会

日 本 分 析 化 学 会

日 本 薬 学 会

第四回NMR討論会プログラム

11月13日 (9時-12時)

- 1 one sample system NMRコントローラーの応用 1
(日本電子) 中川和雄 池田武義 〇竹内誠
- 2 位相検波方式による核磁気共鳴分散の測定 5
(東大物性研) 〇小川寧 中川和雄 長沢博
- 3 電子計算機を利用したNMRによる多成分系定量分析の試み 8
(日本電子) 竹内誠 江角直文 加藤峻 坂本正義
- 4 高分解能NMRによる水素含量の測定精度 11
(北南試) 〇佐藤俊夫 三上康子 神力就子
- 5 核磁気共鳴法による各種活性水素の定性及び定量法 15
(がん研) 川添豊 〇大西栞子
- 6 単環芳香性イオンにおける環電流効果 18
(東北大非水研) 羽里源二郎
- 7 カルボニル基の C^{13} ケミカルシフトについて 23
(京大工) 〇森島績 米沢貞次郎 福井謙一

(13時-17時30分)

- 8 Bohmann帯(I.R.)とaxial protonの化学シフト 27
二次的超共役と化学シフト
(電通大) 〇中川直哉 (東大応徹研) 奥田重信 D.ハムロ
- 9 分子内回転とNMRスペクトル 31
(電通大) 〇荒田洋治 (千葉大) 清水博
- 10 4-Hydroxypyrimidineとその関連物質のNMR 35
(東北大理) 〇井上康男 古館信生 中西香爾
- 11 ビタミンB1類のNMR 39
(田辺製薬大隈研) 〇小寺啓司

- 12 0,0'-架橋ビフェニルの反転 オズ報 43
 (東大理) 犬木道則 ◦岩村香
 (小林理研) 西田利昭
- 13 2-メチル-8-ハロゲンナフタレン系における立体障害について オズ報
 (神大理) 衣笠俊男 ◦雑賀忠悦 中村美智子 48
- 14 含窒素環状化合物に置換されたアルキルアミノ基の回転障害 51
 (武田研) ◦朝日豊 (オハイオ州立大) G. Fraenkel
- 15 1. トリメチルアルミニウムにおけるメチル基の交換 55
 (東工試) 山本修
- 16 Azuleneおよび2,3-diazaazuleneのNMRスペクトル 59
 (東北大理) ◦恒次文介 伊藤椒

12月14日 (9時-12時)

- 17 フェノールとの会合を応用したオキシメチルおよびAB型メチレン基の
 NMRスペクトルの解析 63
 (小林理研) 西田利昭
- 18 酸・塩基系における S_0 の有機化学への応用 オズ報 66
 (東北大医) 近藤嘉和 ◦近藤一恵 竹本栄松
 (日立那珂工場) 官島剛
- 19 N^{14} 共鳴による水素結合の研究 70
 (東レ) 斉藤肇 額田健吉
 (京大工) 加藤博史 米沢貞次郎 福井謙一
- 20 2-Pyrrolidone 分子中のN-H PMRスペクトルの濃度と温度による変化
 (名大理) ◦大橋修 久保昌二 74
- 21 $^1H-^{14}N$ 二重共鳴 II. アミドの二重共鳴スペクトルと溶媒効果 78
 (電気試験所) 亀井裕孟
- 22 アミノ酸-常磁性イオン水溶液のNMR 82
 (東大理) ◦藤原鎮男 山本毅雄
 (電通大) 荒田洋治

(13時-18時)

- 23 N-置換スクシンイミド及びマレイミドのNMRスペクトル..... 86
(九大工) 松尾拓
- 24 ベンゼン環プロトンNMRの溶媒効果..... 90
(原研) 山ロー郎 早川直宏
- 25 Ⅱ. トリアルキルアルミニウムのNMRスペクトルに対する溶媒効果
(東工試) 山本修 鈴木昭夫 早永紀久子 95
- 26 メチレンジプロトンの磁気的非等価性に関する研究
I. gem. プロトンの結合定数における置換基効果..... 99
(明治製菓中研) 西尾元宏 (電通大) 荒田洋治
- 27 核置換-2,1-ジフェニルエチレンのp.m.r.化学シフトに対する置換基効果
(阪大産研) 山田博昭 都野雄爾 湯川泰香 103
- 28 ベンジリデンアニリンの立体構造 オレ報108
(茨城大文理) 古賀元 藤崎模造
- 29 メタクリル酸エステル重合体のNMR 113
(電通研) 加藤嘉則 西岡篤夫
- 30 ポリ塩化ビニル及びモデル化合物(2,4,6-トリクロロヘプタン)のNMR
スペクトルの考察 117
I. 2,4,6-トリクロロヘプタンの陽子=重共鳴及び温度変化
(吳羽紡高視研) 佐藤至朗 中条利一郎 長井栄一
(東大理) 安部康明 田隅三生 島内武彦
- 31 ポリ塩化ビニル及びモデル化合物(2,4,6-トリクロロヘプタン)のNMR
スペクトルの考察
Ⅱ. ポリ塩化ビニルのNMRスペクトル及びモデル化合物の主鎖構造に関
する考察 121
(東大理) 安部康明 田隅三生 島内武彦
- 32 ビニル高分子のNMR Ⅲ ポリビニルアルコール及びモデル化合物
(東大理) 藤原鎮男 藤原謙 坂井登美 125
(倉レ) 藤井利

Solvent Effects in N.M.R. Spectroscopy. I. Chemical
Shifts Induced by Benzene in Some Steroidal Ketones
and Acetates 129

Norman S. Bhacca
Varian Associates, Palo Alto, California
Dudley H. Williams
Department of Chemistry, Stanford University

1 One sample system NMRコントローラーの応用

日本電子株式会社 中川和雄 池田武義 竹内 誠

水素核共鳴信号を利用して磁場の強さを制御する方法はNMRコントロール又はプロトンスタビライザーとして知られている。このNMRコントロールを使用したNMR装置には、従来、測定試料とは独立に、NMRコントロールのみを目的とした試料を別に設け、測定試料と制御用試料の夫々の置かれてある位置の磁場を相対的に掃引してNMRスペクトルを記録する方法、即ちtwo sample system が使用されて来た。これに対して、測定試料中に加えられる内部標準試料のNMR信号や、測定試料の共鳴信号の適当な1つを使用して制御する、いわゆるone sample system が最近開発されつつある。この方法は磁場の均一な領域が狭い、水素核100 Mc NMRスペクトロメーターに於いて最も有用であるが、60 Mc又はこれ以下の周波数に於ける水素核共鳴に於いても、従来のtwo sample system より優れている長所がある。我々はこのone sample system NMRコントローラーについて、主として100 Mcに適用した装置の概要を述べ、これを応用したいくつかのデータに基づき、その特徴を検討し結果を報告する。

装置 我々が使用した装置の概要を示す同一図のブロックダイアグラムのようなになる。one sample system の本質的な特徴は、周波数掃引によってNMR信号を検出しなければならぬところにある。磁石の磁極間隙の中心の最も均一度の高い領域に置かれた一つの試料で、NMRコントロールとスペクトルの観測とを同時に行うために、二つの低周波の磁場変調を行い、変調周波数のサイドバンド成分を、夫々の変調周波数の位相検波器によって検波して、一方の信号をマスター

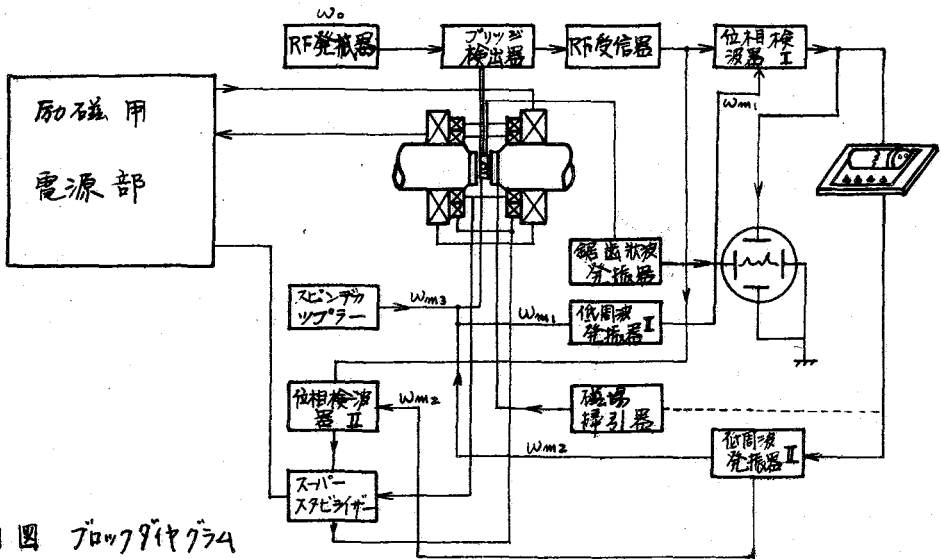


図1 ブロックダイアグラム

タビライザーに負帰還し、他方の信号を記録する。この場合二つの低周波磁場変調のどちらか一方を周波数掃引する必要がある。どちらを掃引するかによって、観測するスペクトルが磁場掃引スペクトルか、周波数掃引スペクトルかが決定する。周波数掃引も磁場掃引も通常測定に於いては本質的には何ら変りない。しかし、スピンドカップラーの場合には掃引方法によってスペクトルは顕著に変わる。多くの場合周波数掃引法の場合が操作も、データの解析も容易でありどちらかヒユウヒより優れている。しかしこの場合、掃引巾を広くするとスペクトルの信号強度が変わる可能性がある。それはサイドバンド信号の大きさは変調指数の大きさに依存する。もし変調周波数を変えても信号強度が変わらないようにするためには、変調指数(即ち変調巾と変調周波数の比)が一定に保たなければならない。これを達成するためには変調電圧を周波数の二乗に比例して変えなければならない。このことは必ずしも容易ではない。従つて我々は通常測定に於いては磁場掃引スペクトルを観測するようにしている。

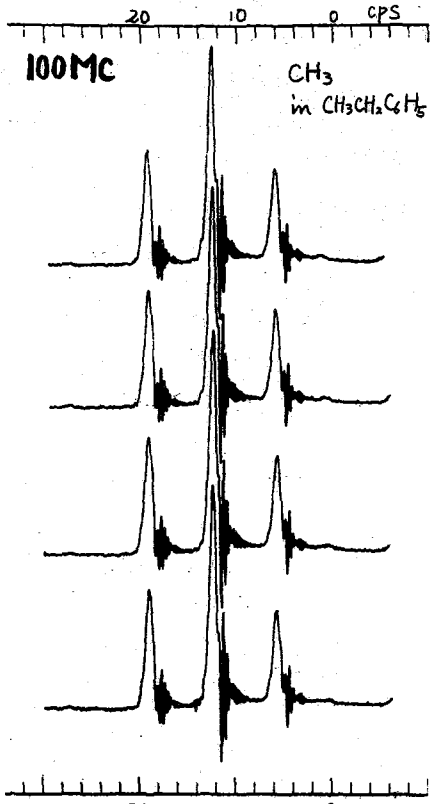
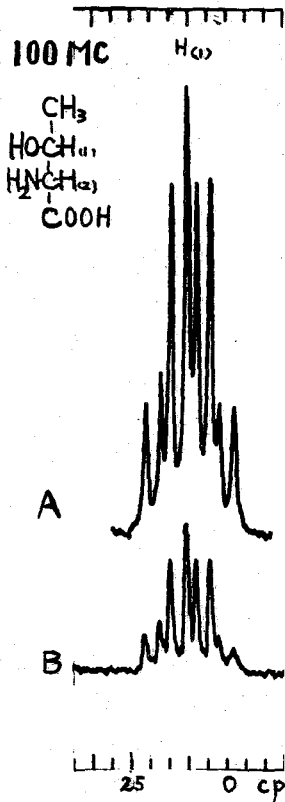


図 2 乙チルベンゼンの CH₃ 変調

One sample system の NMR コントローラーを動作させ、磁場掃引法によるスペクトルの観測を行う方法について更に具体的に説明すると、周波数固定の低周波磁場変調 ω_{m1} と周波数 ω_{m2} から必要なケミカルシフトの量だけ変えることの出来る可変周波磁場変調 ω_{m2} と加之ブリッジ検出器により検出した NMR 信号を RF 受信器で増中し、検波し、 ω_{m1} と同調した狭帯域増中により増中し、 ω_{m1} で同期した位相検波器により検波し、この出力が記録計で記録される。一方 RF 受信器で検波し、 ω_{m2} の成分は低周波増中器で増中し、 ω_{m1} で同期した位相検波器により検波し、この出力はスーパースタビライザーに加えられる。変調サイドバンド成分には、ブリッジでのモード選択が分散及び吸収のいずれも採んでも、常に分散と吸収を含んでいるため、位相検波器のフレックス信号の位相を適当に採ることで、分散でも吸収でも容易に取り出すことが出来る。従つて、記録計に記録する ω_{m1} 成分については吸収採択に、スーパースタビライザへの入力信号として使用される ω_{m2} 成分については分散採択を設定される。変調周波数 ω_{m2} の掃引と同期して、頂度この周波数掃引量に等しい量だけ磁場掃引を行い、これら二つの掃引をドラム記録計の回転に連動させておく。このようにして安定に NMR コントロールされたスペクトルが、予め cps または ppm の単位で目盛りされた標準記録紙の上に再現性よく記録することが出来る。

この場合掃引の直線性を支配するのは周波数掃引の方であり、磁場掃引は多少ずれていても、非直線でもよい。従つて周波数掃引の直線性に対する要求は高く通常のCR発振器ではとても満足出来ない。我々はこの目的のために、Rに比例して発振周波数が増える特別な発振器を用ひ、充分満足な直線性を得ることが出来る。更に周波数掃引に於ける問題は、位相検波器が周波数に依存しないものが必要であるが、これに對しても充分満足な性能を得ることが出来る。

特徴 *one sample system* の特徴のオーと取りあげられることは、安定度の著しい向上にある。*two sample system* の場合、観測試料が最もよい均一度の磁場に設定されるために、観測試料の位置から相互作用が問題とならなければ、制御信号に中が生じ、それだけ制御特性を悪くしている。又磁場の変化が問題になるのは観測用試料位置に於いてであるが、これと近傍ではあるが自づから異なる位置で検出し、この位置での磁場変化がなれよう制御しているに過ぎない。従つて観測試料とコントロール用試料の異なる位置の周りに相対的な変化は全く保障しない。従つて長時間安定度は*one sample system* が本質的に優れている。一つの応用例として、オ3図にエチルベンゼンのメチルシグナルのみを繰り返し測定し、その結果を示す。これは内部標準として約2~5%加えられるテトラメチルエタンを制御に使用している。この結果は充分よい再現性を示している。このように安定度が著しくよくなると、従来よりも達成し得なかつた非常にゆっくりとした掃引が可能であり、S/N向上のため増幅器の帯域中を著しく狭くとり、ゆっくりと掃引するいわゆるDOG methodを使用することが出来る。この一つの応用を示すのが、オ3図で、アロ型スレオニンの重水溶液の測定であるが、記録されているシグナルはO-Hであり、こゝではCH₃信号の高磁場側のものがNMRコントロールのために使用されている。Bスペクトルは通常の測定に用いられる1.5 cps/secの掃引速度に對して、Aスペクトルは0.062 cps/secの掃引速度である。帯域中では約1 cpsであるが、数倍のS/N向上が達成されることを示している。周波数掃引の直線性が保障されると、100 MCに於ける水素核の測定に於いて、cps、又はppm単位で目盛りを記録紙の上に記録するいわゆる標準チャート記録が可能にする。この標準チャート上に記録することは既に60 MC水素共振装置に於いて充分周知の事実である。



オ3図 アロ型スレオニン重水溶液 (部分)
A Sweep rate 1.5 cps/sec
B " 0.062 cps/sec

しかし two sample system に較べると明かに一つの欠点がある。それは one sample system では必ず NMR コントロールが動作するに充分な量の NMR 信号と与える物質が必ず必要であり、又試料の交換時には NMR コントロールを "ON" "OFF" する操作が必要である。制御と観測が全く独立している two sample system ではこのような操作の必要がない。

One sample system の他の二つの特徴は周波数掃引がスペクトルの展開の規準になっていることにある(例之記録土れに結果が磁場掃引スペクトルであったとしても)、従つてこの掃引周波数を周波数カウンターで数値として読み取ることは容易であるから、制御に使用した信号が内部標準試料のテトラメチルシランであればスペクトルの記録中、掃引周波数と周波数カウンターで監視すれば、常にテトラメチルシランからのケミカルシフトの値と数値で知るこゝが出来る。我々はスピンドカプラー装置 JNM SD-30 に使用されている計数表木管付周波計により ± 0.1 cps の精度で読み取るこゝが出来た。

テトラメチルシランの近傍に出るスペクトルはテトラメチルシランを制御に使用しているとき制御用の変調周波数と観測用の変調周波数が近接して二つの周波数の間の相互干渉によつて、制御も記録も困難となる、しかし多くの化合物のケミカルシフトが観測される $\tau = 9.5$ ppm 以下では全く問題ない。又仮にテトラメチルシランの近傍のスペクトルを記録する必要がある時でも、NMR コントロールに他の適当な内部標準を使用すればよい。制御信号より近磁場側スペクトルを観測するか、高磁場側スペクトルを観測するかは、同一周波数領域の掃引に於いても、低磁場側サイドバンドか高磁場側サイドバンドかを選ぶことによつていずれを行うことも出来る。

前述した one sample system の装置は容易に周波数掃引スペクトルを観測出来るようにすることも出来る。この場合スピンドカプラー用の第三の近周波磁場変調を加えることにより、周波数掃引のスピンドカプラーを行うこゝが出来るとある。我々は現在これについても検討中であり、以上検討した結果を報告する。

日本電子株式会社 小川 寧 中川和雄
 東京大学物性研究所 長沢 博

水素核及び重水素核以外の核のNMR測定においては、殆んどがシグナル強度が弱い為、何れにSNを良く観測するかが問題である。この場合若くは、緩和時間 T_1 も短かいので、RF磁場を強くして観測する必要があるが、一般にRF磁場を強くすると、フリック、インダクシヨンの検出器でも、バランスが問題である。

我々はNMRによつて生ずる位相変化分—即ち、分散信号を直接検出する方法をとりこの方法とそれを用いた二つに別けて検討する。この方法は、本講演者の一人である長沢氏により、既に応用物理学会で、発表されたものであるが、RF磁場が大きく、良いSNで観測できることに特徴がある。我々は C^{13} , Li^7 等のmetalのknight shiftの測定や、低温における高分子のように T_1 が長く T_2 の短かいsampleの測定、共振線の波型の検討に便利であるので、その方法、応用について報告する。

一般に、固体及び液体試料のNMR測定に於いて、今まで吸収曲線での観測が、通例であった。そうして、その吸収信号強度はその最適のRF磁場を設定した時、 $S \propto M \cdot (T_1/T_2)^{1/2}$ となり、スピーン-格子緩和時間 T_1 のルートに反比例する。この最適条件を生ずるRF磁場は $\gamma^2 H^2 T_1 T_2 = 1$ で与えられるので、試料により $T_1 T_2$ が異なるから最適のRF磁場をその都度設定しなければならず、非常に信号強度が小さい試料に対しては、signalを検出することはかなり難かしいことである。

例えば、(1) C^{13} , Li^7 等の核では、各試料により、スピーン-格子緩和時間 T_1 の値が異なる為、吸収曲線の観測では、RF磁場 H を変えて測定しなければならぬが、シグナル強度が弱い為、その観測が非常に難かしいものとなってくる。又殆んど検出できないものも実際には、従つて、このように試料に対しては、RF磁場 H を吸収が飽和する程度まで以上にしておき、検出器を分散モードに合わせ、磁場掃引を早く行う、いわゆる“adiabatic rapid passage”法で観測することにより、 H を変えず事よく良い形で観測する方法が考へられた。(2) 高分子やスピーン-格子緩和時間 T_1 が長く、スライン中の広い固体試料では、信号強度が弱く、実際に観測することは必ずしも難かしい場合が多い。このように試料に対し、Redfield, Solomon等は分散観測の方法で、非常に良い結果を得ている。Redfieldは“パルス法”を用いて、又Solomonは“slow scan fast modulation”法を用いている。このRedfieldによつて始められたhigh RF fieldでの分散観測より、この分野の研究はかなり拡大されてきた。(3) メタルや O^2 、或いはライン中が広く T_1 が短い物質では、強いRF磁場が要求される。この場合、一般的に使用されている、インダクシヨ、フリックでは、バランスのくずれが大きくなって来る。この為、我々は O^2 核等の測定のために

Automatic Bridge Balance Controlを開発し、これを使用することにより、或る程度良い結果を得た、これについて昨年のNMR討論会に於いて発表済みである。しかし、この方法に於いても、更に高いrf磁場を設定することは容易でないようである。我々は以上のような点を考慮して、取扱いが容易で、バランスの安定な、その方式をこれらの測定に応用した。ブリッジ法は吸収、分散が共に観測されるがこの装置は、gated beam管を用いて、dispersionのみが選択的に観測できる方法である。この装置については既に応用物理学会で長沢氏により報告されているのでここでは、簡単に説明するのみにとめる。

まず、原理は、NMRにより生じた入りの実部Xのために、コイルのインダクタンスLが変化す。このため、同調回路の周波数が変わることを利用して、その周波数の違いを位相検波して、検出するものである。gated beam管のオーグリフトに高周波入力がかかると、オメガクリットにおかれた入力周波数と同調した共振回路に、位相差90°遅れた同じ高周波が誘起され、オメガクリットとオメガクリットの位相の違いが、フォレスト電流として検波される。今、オメガクリットに高周波を加え、オメガクリットの共振回路のLをsample coilにすると、磁気共鳴が生じた場合、そのインダクタンスの変化が、位相差を生じ検波出力として観測される。この場合、低周波の磁場変調を行うと、NMR信号は、変調周波数成分として生ずるので、この変調周波数成分について増幅し位相検波すると分散の一次微分として記録計へ記録

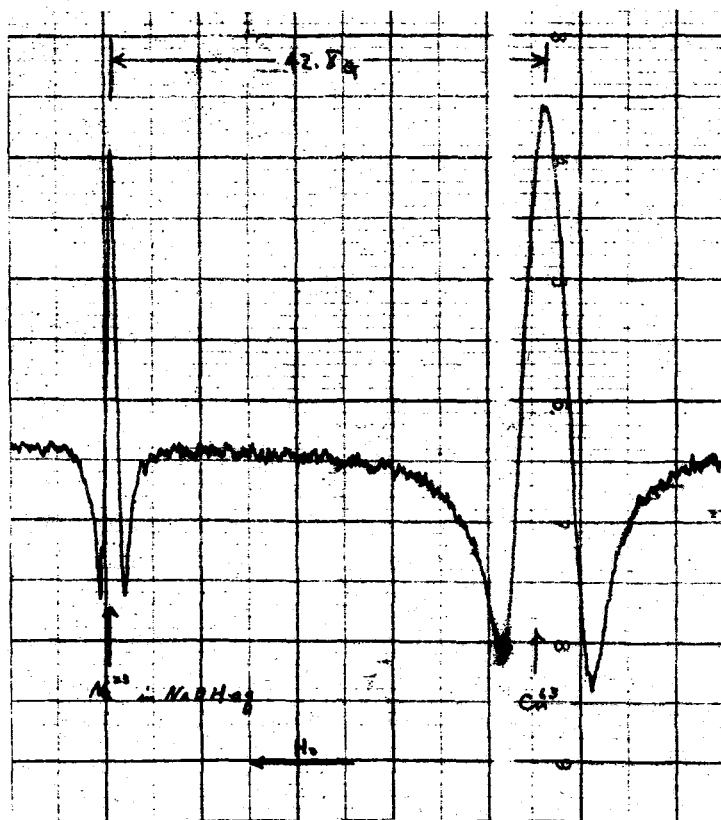


Fig 1.

Cu^{2+} in Copper powder.

共振周波数	10 Mc
変調周波数	280 cps.
rf磁場	0.2 G
変調磁場	1 G
Band width	10 cps.

できる。尚、この方法では、セーテッドビーム管の特性から、入力高周波に対し、リミッターの作用があり、入力高周波が一定の値以上の電圧であれば、振幅変化の雑音は消える。取扱は、同調回路のコンデンサーを同調させるだけでよいので、非常に簡便である。発振は、水晶を使用できるので、フリッジ等と同じ周波数安定度が得られる。この装置を用いて測定した例として、Fig. 1 に銅粉末の Cu^{63} 核のシグナルを示す。この図から分かるように、共振周波数がかなり正確に測定でき、又、先に述べたように周波数安定度がよいので、

磁場の安定度を良くすれば、非常に良い精度でシフトの測定ができる。安定度がよければ、巾くくりを掃引ができるので、増幅器の実効的なバンド中を非常に狭くして感度をよく検出することが出来る。Fig. 2 は、ポリスタレンのシグナルを示している。この波型は、先の Fig. 1 に示した Cu^{63} の例と比較すると、非常に異なった波型を示している。これは先に (2) で述べた *slow scan, fast modulation* に近い条件で測定したものである。このように、分散信号の測定は我々には今後、非常に興味ある内容を手にとると思われる。その一例として、(2) で与えられる内容の緩和時間の異なる固体における共振で、吸収信号では、低温にすると急速に T_1 が長くなり、シグナルはナロード化、又、シグナル強度は弱くなる。それに対して、分散信号では、温度変化により信号強度の変化が生じ、半ばは充分期待できるはずである。この点については、現在測定を進めている段階であるから、結論ができれば報告したい。

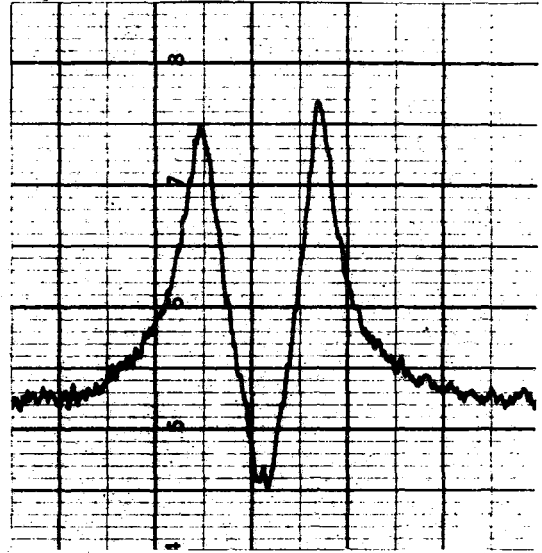


Fig. 2. ポリスタレン
 用周波数 30 Mc.
 Modulation freq. 280 cps.

参考文献

1. A. G. Redfield and R. T. Blume. *Phys. Rev.* 127. 1545 (1963)
2. I. Solomon and J. Eyrally. *Phys. Rev.* 127. 98 (1962)
3. C. P. Shlichter and William. C. Halton. *Phys. Rev.* 122. 1701 (1961)
4. Walter. I. Goldberg. *Phys. Rev.* 122. 831 (1961)

日本電子株式会社

江角直文

竹内 誠

坂本正義

加藤 峻

NMRにより多成分系の定量分析を行う際、スペクトルの重り合いがあつたり、又スペクトルが複雑なため、帰属が不確かであるようなために充分な成果が得られないと云うことがしばしばあり得る。このような場合スペクトルの重り合いに対しては高い磁場でスペクトルを観測するニヒにより、ケミカルシフトが移るため、より有利になるニヒがしばしばあろう。又複雑なスペクトルの帰属については想定される混合成分の夫々の単体が入手出来るならば、このスペクトルを参考にして帰属が可能であり、これらのニヒは実際にしばしば行われているニヒである。

NMRによる定量分析では、スペクトルの面積強度が直接そのスペクトルに寄与しているプロトンの数に比例するニヒから、通常積分器を使用して求めるのが普通である。しかしこれが可能なものは各々のスペクトルが単離して観測されなければならぬ。従つてスペクトルが重り合う場合は殆んど困難である。

このような場合、一般に試みられるニヒは、夫々の混合成分の単体が入手出来るニヒ、それらの各種の割合の混合物を作り、このNMRスペクトルと未知試料のスペクトルとを混合して最もよい一致のみられるスペクトルと与え混合試料の割合をもつてその未知試料の分析値とするニヒ云うような方法がとられるであろう。しかしこのような方法では単体試料の分量に必要とするニヒ及びこれらの全てについて注意して測定しなければならぬニヒはかなりの困難がある。

このような際各単体のNMRスペクトルを電子計算器に記憶させ、データ処理を行わせるならば、労力を軽減し誤の少ない結果を迅速に出すニヒが出来るであろう。

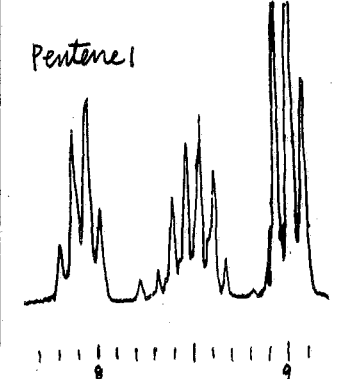
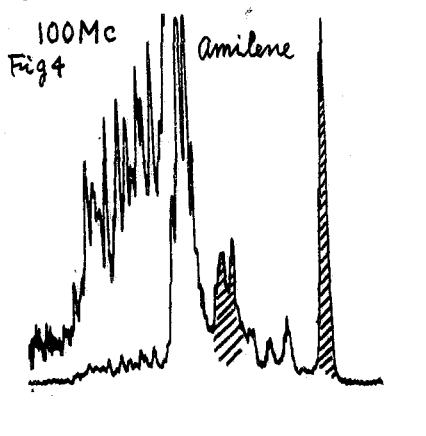
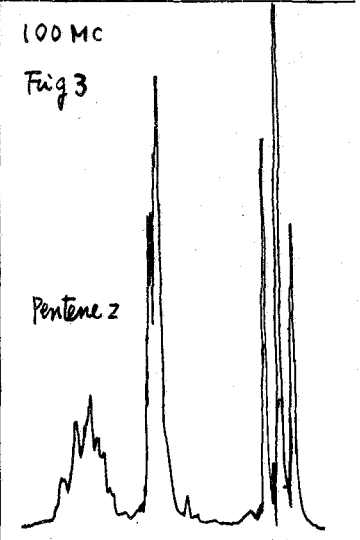
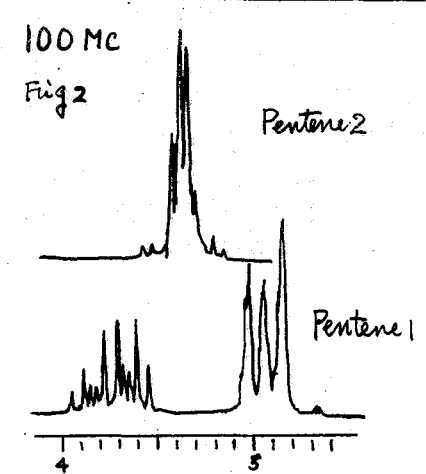
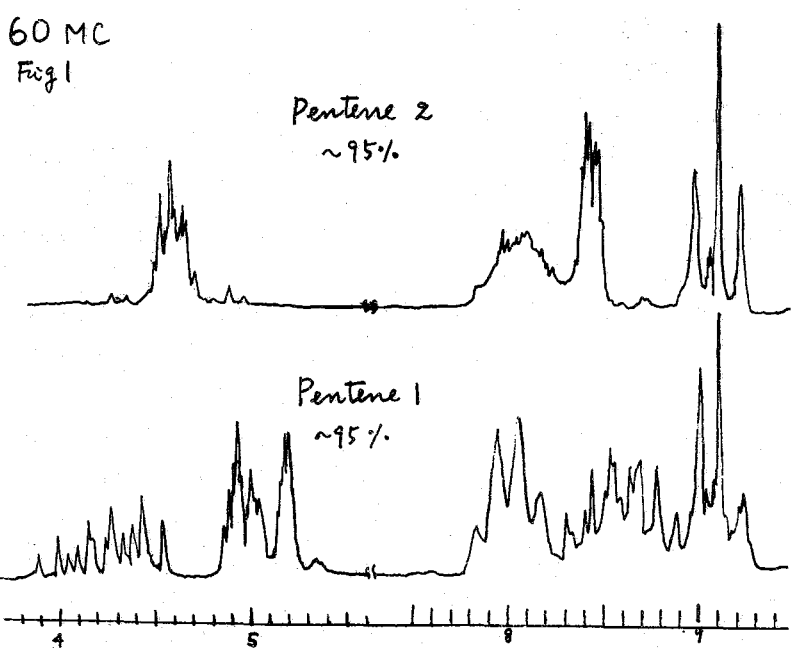
我々がここで使用する電子計算器は特にNMRやESR等スペクトロスコピーの分野で手軽に応用するニヒが出来るように新しく開発されたJNMR-A-1型積算器である。これは通常NMRスペクトルヒトで得られるアナログ量のNMR信号を一度デジタル量に変換して、必要な各種のデータ処理を行い再びアナログ量に変換して記録計に記録出来るようにしたものである。このような積算器の応用は最近、時周平均によるS/N向上の目的に使用され始められたものであり、微量試料のNMR測定や、低濃度試料の測定に応用され顕著な成果を上げつゝある。しかしこの装置は単に積算によるS/N向上に役立つだけでなく、更に各種のデータ処理を行つていく能力を持っている。例をば積分や二重積分、或いは加減算、割算掛算等である。NMRに於いてはしばしば積分や二重積分等が有用である。このような装置を高分解能NMRに应用する場合、計算器の記憶容量が問題になるが、この装置では、磁気ドラムを記憶素子として使用し、1536チャンネルの測定値を持っており、特に広域掃引を要求しない限り充分な分解能を得るニヒが出来る。

今試みようとしているスペクトルの合成を行う際、既知単体の混合物のスペクトル

ルE記録するのヒ
 ニ回別々に記録ス
 水にスフトルを
 合成するのヒでは
 しはしは異つた結
 果を与える可能れ
 がある。それ付ニ
 回に恒つて測定ス
 るに時、磁場の交
 動や、増中器系の
 特性や、分解能が
 変つた場合に於い
 て生ずるであろう。
 この様な事と
 現在かなりの問題
 点を念入りに考
 へて之は磁場の安定
 度に対しては、

One sample system
 のNMRコントロ
 ーラの採用により
 著しく改善されて
 あり、又増中器の
 特性変化に対して
 は各試料に一定量
 の信号強度を規格
 化するに依り標準
 試料を加えておき
 この信号を規格化
 して、濃度測定を
 行うことにより、
 かなりの改善が
 出来た。我々は現在
 この様な事と検
 討中である。

各成分系のNMR
 による定量分析
 の一例として、



アミレンの分析を試みている。アミレンは β -ペンテン-1,3-ジエン、及びトランスペンテン-2 の混合物と考えられる。この分析を NMR で行うために市販の 95% β -ペンテン-1,3-ジエンと 95% α -ペンテン-2 (シス, トランス混合物) の NMR スペクトルを測定した。Fig 1 は 60 MC で測定した結果であるが、スペクトルはかなり複雑であり、これらの混合物を考えると更に複雑になる。これを 100 MC で測定すると Fig 2 及び Fig 3 のようになり、 CH_3 , $\alpha\text{-CH}_2$, $\beta\text{-CH}_2$, $=\text{CH}_2$, $=\text{CH-}$, $-\text{CH}=\text{CH-}$ 等が概略分離して来ている。このようにすれば 60 MC に於けるよりも 100 MC の方が有利であることが明白である。アミレンの二重結合について水素核のスペクトルを測定した結果が Fig 4 に示してある。 β -ペンテン-1,3-ジエン、及びペンテン-2 のスペクトルを参考に帰属すると、ペンテン-2 にペンテン-1 が少量混入しているスペクトルとして考えることが出来るが、更に斜線と施した信号は、先のペンテン-2 及びペンテン-1 以外の物質であることは明らかである。しかもこの量はかなり多い。先に参考試料として用いたペンテン-2 にはシスとトランスが考えられるが、Fig 2 のスペクトルはシス又はトランスどちらか一方のスペクトルと考えることも出来るので、アミレンの斜線のシグナルはシス又はトランスのどちらか一方も考えることが出来る。これを更に確認する方法としては、これらの化合物と臭素を添加して、NMR スペクトルをとってみるか、或いはスピントカップラーの使用等がある。この他に多成分系の応用として、BHC 中の α -BHC の定量を試みている。40 MC での測定結果では、 α , β 等の混合物中から α を高精度で定量することは、 β の量と、スペクトルの重畳と云う点でかなり困難と思われるが、温度を上げて溶解度を上げ、且つ 100 MC で測定するとかなり良い結果が得られる。我々はこれらの応用例について、いかに迅速にして、正確な定量分析が可能か、JNM-RA-1 型積算器を利用して検討しているため、この結果を発表し、これらの試みについての問題点を検討してみようとするものである。

(北南試) ○佐藤俊夫, 三上康子, 神力就子

1. 緒言

高分解能NMRは分子構造の周明, 物質の同定に広く用いられているが, 定量分析への応用は比較的少く¹⁾, その測定精度についても必ずしも明瞭でない。本報告はNMR装置内蔵の積分器を用いて有機物中の水素含量を測定する目的で, その測定精度を検討すると共に, 緩和時間とスペクトル強度の関係について若干の考察を加えたものである。

2. 実験方法

装置はVarian A-60 (温度可変型), 試料管はA-60温度可変プローブ用 (内径4.1mm, 長さ18cm) のものである。試料はTable 3に示す市販品であり、ゴレーカラムを用いたガスクロマトグラフィーの分析結果から数%の不純物を含むと推定されるものは()でかこんである。その他は99%以上の純品である。溶媒には四塩化炭素を用い, 試料プロトン濃度を約7.5 mole/lにおさえ, 測定温度31°Cで調製し脱ガスはしなかった。測定は電源スイッチを入れてから約30時間後に開始した。積分強度は通常²⁾の微分吸収シグナルが基線と一致する共鳴周波数範囲に限定し, 積分曲線のベースラインドリフト及びスピニングサイドバンドによるプラス誤差の影響を避けるように努めた。

3. 結果及び考察1) 積分強度の試料管形状のバラッキによる影響

試料としてジフェニール(2.8920g/25ml, プロトン濃度にして約7.5mole/l)を用い, 20本の試料管についてバラッキの影響を約3時間にわたって測定した結果の一例をFig. 1に示す。この場合測定開始後は装置の調整は一さしなかった。縦軸はcm単位の積分値であり, 横軸は測定した試料管の順序であり時間軸ともいえる。図の黒丸は長時間における磁場の時間変動を補正するため挿入した標準試料管の測定値である。この黒丸の平均値を結ぶ直線からの各試料管についてのずれの

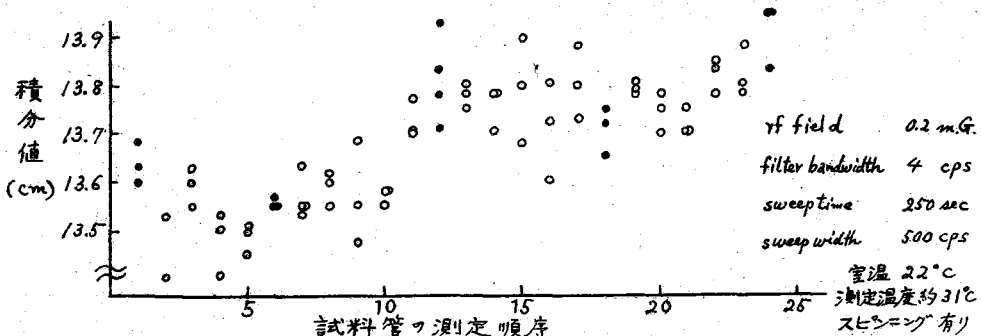


Fig. 1 試料管のバラッキによる影響

平均相対値を Table 1 に示す。

この結果を試料管のバラッキによるものと考えると略1%以内と云うことになる。しかし繰返し測定による平均のバラッキを求めると±0.06 cm となり、試料管による平均のバラッキ±0.07 cm とほぼ一致する。又この結果は日によっても変わらない。従って試料管のバラッキは測定誤差内で無視できると云える。

2) スピンニングの影響

試料管をスピンさせた場合の積分値 I_a とスピンさせない場合の積分値 I_a' との比の一例を Table 2 に示す。結果から明らかなように特に I_a が I_a' より大きくなる傾向は通常ない。しかしベンゼン或はシクロヘキサンのように単一の鋭いピークをもつ試料について、しかも磁場が均一でウイングルがはげしく起る場合には、表の()内の数値で示したように明かに I_a が I_a' を上回る。又 I_a と I_a' の繰返し測定バラッキの大きさを22例計8回の測定結果から求めると I_a は平均±0.6% I_a' は±0.4% でスピンさせない方がやや小さい。従って特に中広いピークがなければ、スピンニングを止めて積分した方が良い結果が得られるし、スピンニングサイドバンドのプラス誤差も入らないことになる。

3) 積分強度の γ f-フィールド依存性

数種の物質についての結果を Fig. 2 に示す。縦軸の積分強度は曲線が重ならぬよう適当に0点をずらしてある。 γ f-フィールドを増しても、0.2 milligauss 位までは積分強度は殆ど変わらず、0.2 milligauss を超えると急激に減少してゆく。この傾向はベンゼン (Fig. 4), エタノール, シクロヘキサンについても全く同様であり、従って物質の種類に殆ど無関係のようである。以上の結果及び S/N を考慮すると、氷素含量の測定には、0.1 ~ 0.2 milligauss の γ f-フィールドが適当と判断した。

Table 1 標準試料管 (No.1) からのずれ

試料管No.	平均偏差%	試料管No.	平均偏差%
2	-1.2	12	+0.1
3	-0.1	13	+0.3
4	-0.6	14	-0.4
5	-0.5	15	+0.1
6	+0.1	16	0
7	-0.4	17	-0.6
8	-0.1	18	-0.9
9	-0.7	19	-0.3
10	+0.2	20	-0.5
11	+0.3		

Table 2

スピンニングの影響

測定条件 Fig. 1 に同じ

試料	I_a'/I_a
ナフタリン	0.999
	1.001
	0.995
	1.003
	1.002
	1.007
エタノール	0.990
	1.035
n-ヘキサン	1.012
	1.004
シクロヘキサン	0.999
	0.982
	0.989
	1.019
	(0.929)

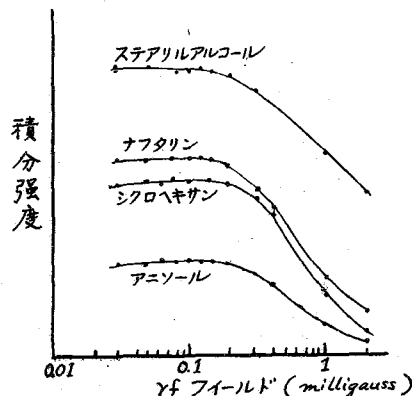


Fig. 2 積分強度の γ f-フィールド依存性
(測定条件 γ f-フィールドを除き Fig. 1 と同じ)

4) 水素含量の測定

プロトン濃度 7.50 mole/l のナフタリン - CCl₄ 溶液を標準試料として略同濃度の被検試料について次式により水素含有率 x を測定した結果を計算値と共に Table 3 に示す。

$$x\% = \frac{x_s C_s}{C} \frac{I_a}{I_{as}}$$

こゝに C は試料濃度 (g/l), I_a は積分強度であり, suffix s は標準試料を意味する。表に見るように実測値の計算値からのずれは 1% 或はそれ以下である。表には示していないが, シクロヘキサノールは例外的に +4% 程度のずれを示す。しかし分析の結果, 1割程度の不純物を含むことが分かったので更に検討中である。

5) スペクトル強度と緩和時間

Fig. 2 に示した積分強度の rf-フィールド依存性及びそれが物質により殆ど変わらない事実は定性的には Bloch の理論²⁾ により理解できる。しかしスペクトル強度と緩和時間の関係及び積分強度と微分強度の相関性については全く不満足な結果を得た。以下若干検討した結果について述す。

Bloch によれば 均一磁場における定常的な共鳴吸収スペクトル強度 I は

$$\frac{\chi_0 H_0 \gamma H_1 T_2 \omega}{1 + T^2(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (1)$$

に比例する。こゝに χ_0 は体積磁化率, H_0 は静磁場, H_1 は rf-フィールド, γ は磁気回転比, T_1 及び T_2 は縦及び横緩和時間, ω は観測の角速度, ω_0 は吸収最大値における角速度である。

(1) 式を ω_0 を中心として ω_1 から ω_2 まで積分すると (但し $\omega_2 - \omega_0 = \omega_0 - \omega_1$ とする)

$$\chi_0 H_0 \gamma H_1 \left\{ \frac{1}{2T_2} \ln \frac{\omega_2}{\omega_1} - \frac{2\omega_0}{(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}} \tan^{-1} \frac{T_2(\omega_2 - \omega_0)}{(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}} \right\}$$

となる。 $\omega_1 = \omega_2$ であることを考慮すると { } の中の第 1 項は無視できるから, 積分強度 I_a は

$$I_a \propto 2\omega_0 \chi_0 H_0 \gamma A B \quad \text{但し} \quad \begin{cases} A = H_1 / (1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2} \\ B = \tan^{-1} \frac{T_2(\omega_2 - \omega_0)}{(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}} \end{cases} \quad (2)$$

Table 3. 水素含有率の測定結果

測定条件 Fig. 1 に同じ 但し $H_1 = 0.1 \sim 0.2$ mG
() の化合物は γ 不純
* 純度不明
** 純度不明, 溶媒 CDCl₃

試料	水素含有率 %		相対偏差 %
	計算値	実測値	
キノリン	5.50	5.51	+0.2
O-トルイジン	8.49	8.47	-0.2
P-トルイジン	8.49	8.49	0
ジフェニール	6.55	6.56	+0.2
ジフェニルオキサイド	4.82	4.81	-0.2
n-デカン	15.60	15.46	-0.9
シクロヘキサノール	14.37	14.53	+1.1
ベンゼン	7.75	7.72	-0.4
アニソール	7.49	7.42	-1.2
(1,6 ジメチルナフリン)	7.75	7.82	+0.9
(n-ヘキサン)	16.36	16.38	+0.1
(n-オクタデカン)	15.05	15.23	+1.2
(エタノール)	13.13	13.03	-0.8
ステアリルアルコール*	14.16	14.37	+1.5
ワニリン**	5.32	5.24	-1.5

一例として $\gamma = 2.7 \times 10^4$, $T_1 = T_2 = 10 \text{ sec}$,
 $\omega_2 - \omega_0 = 62.8$ (周波数差 10 cps に相当) 或は
 $\omega_2 - \omega_0 = 188.4$ (周波数差 30 cps に相当)
 として A, B 及び AB を H_1 に対して
 プロットしたのが Fig. 3 である。破線で
 実測の H_1 の範囲を示してある。A 項
 は H_1 の増加と共に急激に一定値に近づく。
 B は逆に一定値から減少してゆく。
 従ってその積 AB は図のような傾向
 をたどる。 $1 \ll \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ の成立する領
 域では

$$B = \tan^{-1} \frac{(\omega_2 - \omega_0) \sqrt{T_2}}{\gamma H_1 \sqrt{T_1}}$$

となり, $T_1 = T_2$ の条件下³⁾ では B は緩和
 時間(従って物質にも)無関係に積
 分範囲と H_1 に依存することになる。

$\omega_2 - \omega_0$ は単一ピークについては 10
 cps 程度で余り変化がないから, 大ざ
 っぱりに云えば H_1 のみの函数となり, 定
 性的に Fig. 2 及びベンゼンについての
 Fig. 4 の傾向が説明できる。

しかし上述と同じ定数値を用い
 て算出した微分曲線 I は Fig. 3 に示す
 ように, 実測の H_1 の範囲では単調に減
 少する筈である。しかし実測の微分曲
 線 I は Fig. 4 に示すように積分曲線 I_a
 と全く同じ傾向をたどり上述の推論と
 一致しない。更に AB がほぼ一定値を
 示す H_1 領域での積分強度は (2) 式から
 $T_1 = T_2$ であれば近似的に $1/T_1$ に比例す
 る筈である。 T_1 の著しく異なる脱ガス
 しない純ベンゼン ($T_1 = 2.7 \text{ sec}$ ⁴⁾) と 7% ベンゼン- CCl_4 溶液 ($T_1 = 60^*$) との
 同一条件における単位プロトン濃度あたりの積分強度を測定すると, 前者が後者よ
 り約 1.5 倍大きいだけであって, T_1 の比から期待される約 30 倍にはとてならない。
 Fig. 4 における I_a/I 即ちピークの平均中は H_1 により大きくは変わっていないこ
 とから考えても, 実測のスペクトルはローレンツ型ではないと考えられる。

文献 1) T.M. Shaw & R.H. Elskens, Anal. Chem., 1983 22 (1955), T.M. Shaw & R.H. Elskens, J. Applied Phys. 313 26 (1955), H. Rubin & R.E. Swarbrick, Anal. Chem., 217 33 (1941) 2) F. Bloch, Phys. Rev., 22 46 (1946) 3) N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound, Phys. Rev., 679 23 (1948) 4) G.W. Netherbragt & C.A. Reilly, J. Chem. Phys., 1110 25 (1956)

* 11% ベンゼン- CS_2 についての値であるが CCl_4 溶液でも大差ないと仮定した。

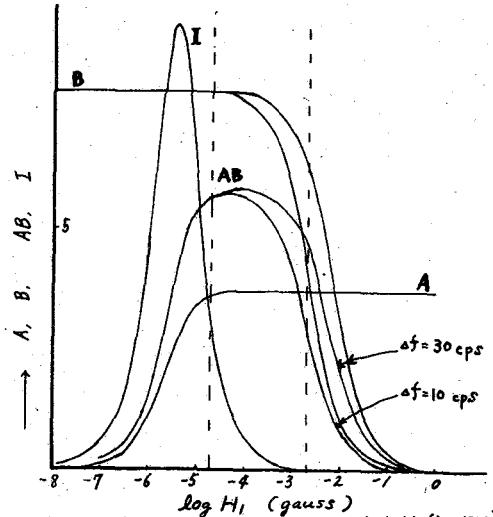


Fig. 3 微分及び積分強度の H_1 依存性(計算値)

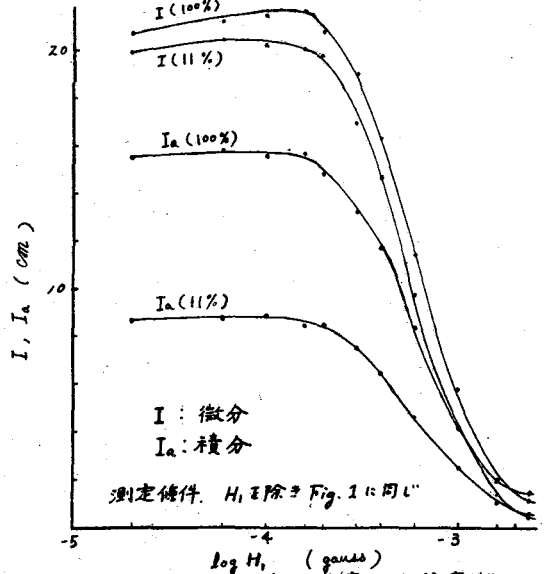


Fig. 4 微分及び積分強度の H_1 依存性 (純ベンゼン及び 11% ベンゼン- CS_2 溶液)

国立がんセンター研究所 川添 豊 大西 征子

活性水素の定量は有機化合物の構造研究上重要な分析法であるが、現在用いられている方法は操作が煩雑でしかも溶媒が限定されているため糖類等の水溶性物質には適用しがい等多くの欠点がある。更に OH や NH などの所謂活性水素の他に、例えばケトン基に隣接する水素はある種の反応試薬に対して特異的に反応性が高く、この様に有機化合物中に含まれる水素はその活性の程度の差によって分類することが出来ると考えられる。このように活性の程度と化学構造の関係が明らかとなり、それらを区別して定量することが出来るならば、この分子中の水素の定性・定量は化学構造研究上極めて有用なものとなるであろう。今回我々は重水素置換反応に対する各種水素の活性度を検討し NMR 法を用いて分離定量することを試みた。更にここで用いた重水素化反応は化学構造の研究に有用であるばかりではなく、反応機構の研究、重水素化合物の合成研究、更にそれらを用いての生化学的研究に於いて極めて重要でありこれらの領域への応用の基礎的研究として本定量法を用いて得た知見について報告する。

基本的な定量法として、OH, NH, CONH などの活性水素とケトン基の α 位水素とについて述べ他は定量の結果について論ずる。

[I] OH, NH, CONH などの定量

この種の水素は酸又はアルカリの存在下では任意の溶媒中で極めて早く相互に化学交換し、NMR スペクトル上では一本のシグナルとして観測される。従ってもし濃度既知の標準試料(標準となるシグナルを与える標準水素を含む)を加えて同時に NMR スペクトルを測定し、その面積強度を比較すれば検体分子中の化学交換し得る活性水素の数を知ることが出来る。その数を x とすると次式で与えられる。

$$x = (\beta - \alpha) n a M_s / b M_r$$

M_s : 検体分子の分子量。

M_r : 標準物質の分子量。

a : 標準物質の秤量 mg 数。

b : 検体の秤量 mg 数。

n : 標準物質分子中の標準水素の数。

α : blank 溶液に於ける活性水素の標準水素に対する面積比。

β : 検体溶液に於ける活性水素の標準水素に対する面積比。

[II] ケトン基の α 位水素の定量

一般にこの種の水素は苛性アルカリの存在下で重水素を含んだ溶媒、例えば D_2O , CH_3OD などの活性重水素と化学交換する。従ってこの交換によって溶媒中に放出された水素を [I] の場合と同様に定量すればよい。但しこの場合は交換可能な H の量に比して交換可能な溶媒重水素の量が圧倒的過剰の場合は問題ないが、一般に定量されるべき水素は 100% は溶媒中に放出されない。従って Factor (f) を考慮しなければならぬ。即ち、

$$x = f(\beta - \alpha) n a M_s / b M_r$$

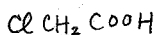
f: 1 + g. g は検体溶液に含まれる活性なHの数の同じく活性なDの数を対する比.

ここで問題となるのは同位体効果である。そこで g = 1 になる標に調製したアセトンの重水溶液 (1% NaOH 溶液) でアセトン中の活性水素を定量すると 6.06 という値を得るので少なくともこの程度までは同位体効果は無視してよいことがわかる。

(III) 脂肪酸類のα位水素の重水素化

種々のカルボン酸のナトリウム塩を 1% NaOD · D₂O と反応させるとその化学構造の差により重水素化の条件が異なる。

化合物	D化温度	化合物	D化温度
Cl ₂ CHCOOH	室温	H ^{OH} OC(CH ₂ COOH) ₂	140 ~ 170 °C
φ-CH ₂ COOH	95 °C	H ^{OH} OCCH ₂ CH ₂ COOH	180 ~ 200 °C
HOOCCH=C ^{COOH} CH ₂ COOH	95 °C	CH ₃ CH ₂ COOH	180 ~ 200 °C
		H ^{OH} OCCH=CHCOOH	200 °C 以上



又 amide 類や ester 類は同条件下で容易に加水分解される故、5員及び6員の lactam を含めて amide 類は加水分解する以前には重水素化反応は進行しない。ester 類も同様である。



(IV) α-アミノ酸のα位水素の重水素化

アミノ酸のラセミ化は peptide 合成研究等において極めて重要な事項であるが、NaOD · D₂O, CH₃ONa · CH₃OD, 及び CH₃COOD 中における重水素化を検討し、これがラセミ化速度とほぼ等しいことを確認した。更に -COOH を -CONR₂ 又は -COOR とした場合、又は -NH₂ を -N(COR)₂ とした場合の重水素化速度及びラセミ化速度を検討し、これら置換形式が重水素化に対して大きな効果を持つことを明らかにした。この詳細はペプチド合成に関する討論会 (1964. 11月 大阪) において松尾、佐藤、辰野と共同で発表する。

(V) 芳香族化合物の重水素化

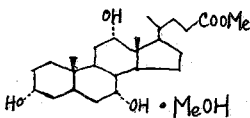
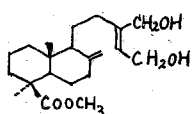

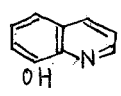
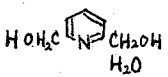
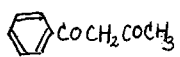
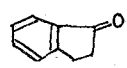
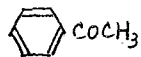

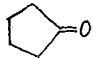
この種の重水素化の方法は大きく分けると酸性溶媒中での求電子置換反応によるものと、アルカリ性溶媒による水素の引き抜き反応による重水素交換が考えられ、多くの化合物について検討し芳香核の段階的軽水素化に成功した。

(VI) 重水素化反応速度研究への応用

一例として、=O と  のα位水素の重水素化を 1% Na₂CO₃ · D₂O 溶液中で行い、両者の半減時間を測定すると、それぞれ 26 時間及び 1 時間 20 分となり、5員環ケトンの方がはるかに早い。

以上の標に NMR による簡易定量法を用いて重水素化反応に対する活性の差を利用して分別定量出来ることをいくつかのグループについて実証したが、原理的には有様化合物に含まれる全ての水素は適当な条件さえ送れば全て段階的に重水素交換可能であって、従ってそれらを分離定性定量出来る筈であり、目下、更にこの線に添って研究中である。

TABLE 1. Quantitative Analysis of Active Hydrogen

Compound	mg./0.5ml solvent	Solvent	Reference	Catalyst	Obs. Value	Expected Value	Factor (f)
	76.2	CHCl ₃	ClCH ₂ COOH	ClCH ₂ COOH	4.10	4	—
α-Kessyl Alcohol	170.0	"	"	"	1.01	1	—
	45.0	"	"	"	1.02	1	—
	47.7	"	"	"	1.90	2	—
HOOC ^{COCH₂} CH ₂ COOH	71.2	D ₂ O	t-B ₂ O ₄ H	none	2.20	2	1.00
(NH ₂) ₂ CO	26.3	"	"	"	4.09	4	1.00
	14.0	CHCl ₃	ClCH ₂ COOH	ClCH ₂ COOH	2.10	2	—
	106	"	"	"	1.02	1	—
	49.6	"	"	"	1.09	1	—
	30.7	"	"	"	1.08	1	—
	14.7	"	"	"	1.14	1	—
	59.8	D ₂ O	t-B ₂ O ₄ H	none	4.18	4	1.00
	38.8	"	"	5% NaOH	1.97	2 (or 5)	1.00
	53.6	Dioxane D ₂ O	"	0.34% NaOH	1.87	2	1.07
	25.2	"	"	"	3.20	3	1.04
	58	"	"	"	4.06	4	1.18
	46.1	"	"	"	4.00	4	1.14
クロマト用アルミナ Brockmann	100mg/cc	D ₂ O	HCOONa	none	14.8% (含水量)	12.5% (乾燥減量)	
クロマト用アルミナ Weolm.	"	"	"	"	2.38% (含水量)	0.5% (乾燥減量)	

6 単環芳香性イオンにおける環電流効果

東北大学非水石研 羽里源二郎

目的 現在 $C_5H_5^-$, C_6H_6 , $C_7H_7^+$, $C_8H_8^{2-}$, $C_9H_9^-$ 等一連の分子について C^{13} および H^1 の化学シフトが実測されており、¹⁻⁷⁾ これらの実測値から炭素の π 電子密度と、これに結合するプロトンの化学シフトとの相関性を求めることが試みられている。⁶⁻⁸⁾ 本質的には各炭素原子の excess charge ($\Delta\rho$) とプロトンの相対的シフト σ とは簡単な直線関係

$$\sigma = k \Delta\rho \quad (1)$$

にあるものとみられている。^{3), 7), 8)} ところが、従来これらの系列に π 電子による環電流効果の補正を加えてみても^{3), 6)} (1)式による直線関係からのばらつきは最大限 ± 1 p.p.m. にも達している。⁶⁾ $C_7H_7^+$, C_6H_6 , $C_5H_5^-$ 系のプロトンのシフトの非直線性的の原因は炭素原子にたかる excess charge に起因した電場の自乗項のためであるとされているが、⁸⁾ これと同一の取り扱いが $C_8H_8^{2-}$, $C_9H_9^-$ にも適用できるか否かはまだ疑問である。現在の段階ではこれらの議論を進める前に、改めて環電流効果の補正方法につき再吟味することが先決問題ではなからうか。

手法および結果 (I) 従来の方法の問題点

大きく分けて次の二点に問題があると思う。

1), 芳香環に単純な双極子近似をあてかっていること。よく知られているように、ベンゼン環では

$$\sigma = \frac{-e^2}{2mc^2} \cdot \frac{A^2}{R^3} \quad (2)$$

一般的には McConnell の式

$$\sigma = \frac{\Delta K}{3} \frac{(1-3\cos^2\theta)}{R^3} \quad (3)$$

で表わされ、本質的には両者共同の内容のものである。

2), ベンゼンの三次元磁気異方性の実測値は⁹⁾

$$K_z = -91.2 \times 10^{-6}, \quad K_x = K_y = -37.3 \times 10^{-6} \quad (4)$$

であるが、 z 方向の異方性 $\Delta K_z = -53.9 \times 10^{-6}$ そのものの全部が $6-\pi$ 電子軌道そのものの寄与による値 ($\Delta K_{\pi z}$) としている。

この二つの取扱い方は原則的には誤りではないが、この種の目的のためには 1) はもっと近似を高める必要があり、2) は求められた補正値の過大評価の原因となっている。現在 large size の ring ($C_8H_8^{2-}$) に対する環電流補正の評価が困難であると言われているが、⁶⁾ その原因の一つは 1) の近似を適用した点にあるとみられる。換言すれば、1) の方法では $a \ll R$ の条件からはずれる程近似は悪くなるからである。

(II) 今回の方法

昨年の年会でのでた側面 π 電子流の影響をも含めた¹⁰⁾ 直線型ビオサバール法による環電流模型¹¹⁾ を用いた。今回の前回と異なる点は、ベンゼンの $\Delta K_{\pi z}$ の値として、(4) の ΔK_z の値 (-54) の代りに、伊藤氏ら¹²⁾ によって算出された非経験的理論値

$$\Delta K_{\pi z} = -26.8 \times 10^{-6} \quad (5)$$

を採用してみた。一方ベンゼンを単位とし、それぞれ $C_5H_5^-$, $C_7H_7^+$, $C_8H_8^{2-}$, $C_9H_9^-$ の

ΔK_z の値を求める必要があるが、それには計算による以外に手段がないので、次の方法によつた、各分子イオンの $C=C$ bond order ρ (Hückel 形式) を求め、更に ρ に順じた bond distance および bond integral を通例に従つて¹³⁾ 求め、これらの値を使つて London 方式に従つて $\Delta K_{\pi z} / \Delta K_{\pi z}$ (ベンゼン) の値を求めた (表 1)。

表 1

	$C_5H_5^-$	C_6H_6	$C_7H_7^+$	$C_8H_8^{2-}$	$C_9H_9^-$
$\Delta K_{\pi z}$ (ベンゼン単位)	0.510	1.00	1.613	2.326	3.628
プロトンの環電流シフト	+0.33 (ppm)	0	-0.35	-0.63	-1.30
実験シフト (7プロトン) ¹⁻⁷⁾	$\begin{cases} +1.57 \\ +1.97 \end{cases}$	0	$\begin{cases} -1.87 \\ -1.94 \end{cases}$	$\begin{cases} +1.55 \\ +1.60 \end{cases}$	$\begin{cases} +0.22 \\ +0.54 \end{cases}$
C-C bond distance	1.401 (Å)	1.397	1.401	1.409	1.402

最も信頼できると思われるベンゼンの実験的 χ_M の値¹⁴⁾ として -54.75×10^{-6} をえらび、Krishnan ら⁹⁾ の異方性の値に従つて (4), この値を按分すれば (6) を得る。

$$\left. \begin{array}{cccc} -K_z \times 10^6 & -(K_x = K_y) \times 10^6 & -\Delta K_z \times 10^6 & -(K = \chi_M) \times 10^6 \\ 90.34 & 36.95 & 53.39 & 54.75 \end{array} \right\} \quad (6)$$

この ΔK_z の値と (5) の値とから直に (7) を得る。

$$\left. \begin{array}{l} \Delta K(\pi-H)_z = -4.43 \times 10^{-6} / \text{mole} \\ = -7.35 \times 10^{-30} / \text{mole cule} \end{array} \right\} \quad (7)$$

即ち (7) は π -current effect を除いた骨組 (原子および化学結合を合せたもの) の z 方向の異方性を示す。

π 電子流による x, y -component $K_{\pi}(x, y)$ を考えるときは¹⁰⁾ (8) を得る。

$$\left. \begin{array}{ccc} -K_{\pi z} \times 10^6 & -(K_{\pi x} = K_{\pi y}) \times 10^6 & -\Delta K_{\pi z} \times 10^6 \\ 28.30 & 1.49 & 26.8 \end{array} \right\} \quad (8)$$

これらの値の割り振り方は Fig. 1 の模型において、(9)

$$K_{\pi} \propto \sum (S_L)^2 \quad (9)$$

の表示 (London) に従ひ、 $\Delta K_{\pi z}$ (5) の値から按分により算出できる。こゝに S_L はそれぞれ x, y, z 軸に垂直な平面に対する各 segment の投影面積である。このようにすれば、ベンゼンにおいては z -component と $x(=y)$ -component との比は 13.5 : 0.711 の割合となる。 z 方向では更に二つの正六角に対応する部分、 x, y 方向ではそれぞれ矩形の segment に対応する K_{π} の値が求まる。

各 segment の磁化率を $K_{\pi j}$ とすれば、induced current I との関係は (10) 式となる。

$$K_{\pi j} / (S_L)_j = I / H_0 \quad (10)$$

更に各 segment の各辺と P 点 (7プロトン) との間、(10) と共にピオサバールの方則

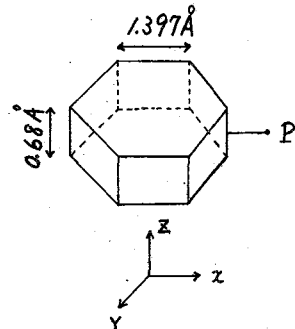


Fig. 1

を当てはめれば、 $\sigma = \Delta H/H_0$ は直接 p.p.m. として求まる。x, y, z 方向にフキ
 総和を求め、三次元平均 ($\times \frac{1}{3}$) をとれば、 π -電子流効果によるベンゼン環プロトンの
 シフトの値として -0.95 p.p.m. を得る。この際 x, および y の component
 の resultant は (+) の符号をとり、z-component の (-) に喰い込む。

一連の化合物につき、(5) と表 1 から得られるそれぞれの $\Delta K_{\pi z}$ の値から、上述ベン
 ゼンと同様の取り扱いで、各化合物の環プロトンの相対的シフトの値が得られる
 (表 1, 2 段目)。

考察⁷ 従来は C_5H_5 , C_6H_6 , $C_7H_7^+$ につき単純双極子近似 (2) による補正值しか
 ないが、今回の値は従来のももの (-0.11, 0, +0.06)^{3), 6)} の約 3 倍以上の値を示して
 いる。このような差を示す原因は単純双極子近似の不完全さにあるものとみなければ
 ならない。ベンゼンのような平面模型では、双極子近似の一般表示は古典的に

$$\sigma = \frac{e^2}{2mc^2} \cdot \frac{\alpha^2}{R^3} \left[1 + \alpha \left(\frac{a}{R} \right)^2 + \beta \left(\frac{a}{R} \right)^4 + \dots \right] \quad (11)$$

であり、 α , β 等の係数は 1 より大きく ($\alpha = \frac{q}{g}$)¹⁵⁾, a と R とは comparable の大
 いさであるから、(11) 式の値は $(a/R)^8$ 項程度までとらないと不十分である。こ
 の程度の項までとれば、ベンゼンの場合上述の直線型ビオサバール法による総和値
 とほぼ一致する。C-H 距離が一定である今回の場合、単環の面積が大きくなる程、
 a/R はより 1 に近くなるから、(11) 式の初項だけをとった (2) 式では近似は益悪
 なる筈である。従って今回のような一連の分子では (11) 式で高次の項を十分な程
 度までとるが、または直接ビオサバール法によるか、いずれによった方が無難であ
 る。このほか、Johnson-Bovey の方法は、 π -loop 間のうだたりが大きすぎる所が加
 えて欠点となり、既にナフタリンの場合非常に不合理である事が指摘されている。¹⁶⁾

一方、(7) で表わされた ΔK の値は一応これら一連の化合物に共通な真双極子とみ
 なしても大過ぎるようである。しかし、各化合物それぞれのプロトンに対するこれ
 ら ΔK の影響の総和は、各化合物によつて必ずしも同一の値を示さない筈であるが
 ベンゼンからのずれは、(3) 式によれば、この系列内では (0.10 - 0.05) p.p.m. の範囲
 内におさまる。今回はこれを無視した。

一方 C^{13} の実測値に及ぼす環電流効果の補正は、これらの化合物ではいずれも高磁
 場シフトを与えるが、その大きさは (3 - 4) p.p.m. 程度のもので、ベンゼンよりの
 ずれは (1.0 - 0.4) p.p.m. の範囲に入り、実測的な相互値の大きさに対しては無視でき
 る。

プロトンおよび C^{13} のシフトと炭素の π 電子密度との関係を表 1 に従って図示すれ
 ば Fig. 2 を得る。 $C_9H_9^-$ を除き、 C^{13} の実測結果とプロトンに因する補正結果とは非常
 によい並行性を示している。 C^{13} の場合、 $C_9H_9^-$ の値は意外にも C_6H_6 , $C_8H_8^{2-}$ のものと
 共に一直線上に乗る。⁵⁾ それにも拘らず、このもののプロトンの補正結果は直線外に
 ひどくずれる。これは、この分子をはじめから完全な平面構造とみなして取り扱っ
 たため、環電流補正が必要以上に過大評価されているためである。この分子の尤も
 らしい模型としては完全な平面ではないが、適当にジグザグ型をとりながら、ベン
 ゼンよりは少しよまわった環電流を持ち得る状態にあることが望ましい。UV によ

る測定結果も、この分子の芳香性を認めている⁴⁾。この見知からみても、このものが完全に平面でないとしても可成量の環電流が期待される。なお、 $C_8H_8^{2-}$ の平面構造については別に理論的な裏づけがある⁷⁾。

一方、 $C_7H_7^+$ 、 C_6H_6 、 $C_5H_5^-$ 三者の場合 C^{13} も H^1 も Fig. 2 では一直線上に乗らないが、Musher⁸⁾ は C-H 結合間の電子密度の差による電場の影響、主として E^2 効果として説明している。彼の補正值は Fig. 2 の場合、上述三者の補正としては甚だ好都合な値を示すけれども、今回の環電流補正をした $C_9H_9^-$ 、

$C_8H_8^{2-}$ にはこの種の顕著な補正を必要としない所にまだ疑問の餘地が残されている。この種の反磁性低下によるシフトの補正として、local な電場の影響と重要視することに異論はないが、これら一連の化合物に共有な C-H 結合内の問題とするよりは、むしろ、化合物本体の相手である counter ion と本体の炭素原子にたかる π 電子との相互作用によって生ずる 2nd order paramagnetism の反映であるともた方が妥当であると思われる。この際溶媒効果の影響も勿論認めなければならぬが、ring size の小さなもの程この影響が大きく現れると云う実験的乃至は理論的な裏づけが可能ならば、Fig. 2 の直線関係は非常に合理的なものとなる。実際に $C_5H_5^-$ 2 分子は 2 価の陽イオンと簡単に結合する事実、および、芳香族分子イオンの ESR のシグナル中には counter ion の核スピンによる微細構造が現われる等は見のがせないと思う。

Fig. 2 の直線の傾斜から一電子プロトンにつき 9.0 ppm/electron, C^{13} につき 168.4 ppm/electron の値を得る。これらの値に対し、上述の counter ion の影響がどの程度含まれるかは判定しにくい所であるが、その補正が單に直線の平行移動だけで済むものならば、当然この二つの値はそのままでよい事になる。

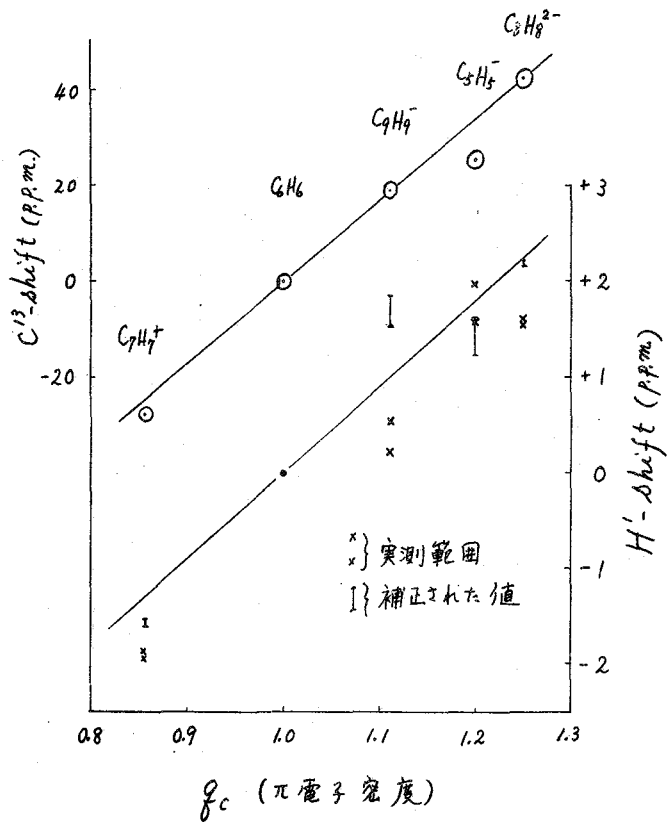


Fig. 2. π 電子密度とシフト

引用文献

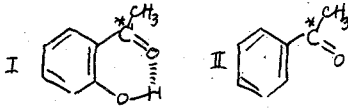
- 1) Leo, Cotton, Waugh, *Nature* 181, 978 (1957)
- 2) Katz, *J. A. C. S.* 82, 3784 (1960)
- 3) Fraenkel, Carter, Lachlan, Richards, *J.A.C.S.* 82, 5846 (1960)
- 4) Katz, Garratt, *J.A.C.S.* 85, 2852 (1963)
- 5) *La Lancette*, Benson, *J.A.C.S.* 85, 2853 (1963)
- 6) Schaefer, Schneider, *Can. J. Chem.* 41, 967 (1963)
- 7) Spiesscke, Schneider, *Tetrah. L. No.14*, 468 (1961)
- 8) Musher, *J. C. P.* 37, 341 (1962)
- 9) Krishnan, Guha, Banerjee, *Phil. Trans. A* 231, pp. 254 (1933)
- 10) 羽里, 池上, 日化16年会要旨, p.346, IR11 (1963)
- 11) 羽里, 磯部, 高橋, 日化12年会要旨, p.76 (1959)
- 12) 伊藤, 大野, 吉住. *J. phys. Soc. Japan*, 10, 103 (1955)
- 13) Mulliken, Rieke, Brown, *J.A.C.S.* 63, 41 (1941)
中島, 井木, *Mol. phys.* 7, 149 (1963),
何れの方法も今回の化合物では同様の結果を与える。
- 14) Broersma, *J. C. P.* 17, 873 (1949)
- 15) 伊藤一夫, *J.A.C.S.* 80, 3502 (1958); Ramsey の理論式から
U)式が得られる。
- 16) Johnsan, Gordon, Dailey, *J. C. P.* 36, 2443 (1962)
- 17) Coulson, *Tetrah.* 12, 193 (1961)

以上.

7 カルボニル化合物の C^{13} ケミカルシフトについて

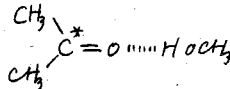
京大 工。森島 績, 米沢貞次郎 福井謙一

[序] 最近 C^{13} のNMR測定がかなり行われる様になり, そのケミカルシフト及びカップリング定数より, これまでのプロトンNMRのみからは充分な知見が得られぬ構造上の問題, 電子状態, 分子間相互作用などがより直接的に追求できるようになった。一例として, 分子間相互作用をとり, カルボニル基の C^{13} 水素結合シフトなどが測定され¹⁾, プロトンシフトにくらべてシフトが大きいためには, 水素結合の強さなどが明確に知る事ができる。 C^{13} 水素結合シフトの一例としては¹⁾



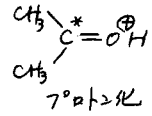
分子内水素結合

$$\Delta\delta = \delta_I - \delta_{II} = -7.1 \text{ ppm}$$



分子間水素結合

$$\Delta\delta = -3.7 \text{ ppm}$$



7°プロトン化

$$\Delta\delta = -14.1 \text{ ppm}$$

これらのプロトンシフト, 水素結合シフト等の一連のケミカルシフトの理論的研究に関連して, またNMRの溶媒効果の理論的研究の一端として, カルボニル化合物を二, 三選んで, 先ずそのカルボニル基の C^{13} 及び O^{17} ケミカルシフトについて計算を試み, 水素結合のC=O結合に対する影響を検討した。

C^{13} ケミカルシフトの理論的取扱いは, 最近, Karplus, Pople²⁾らが *Alternant hydrocarbon* について計算し, C^{13} ケミカルシフトと π 電子密度, 自由原子価との関係を論じ, Lauterbur³⁾らの経験的関係

$$\Delta\delta_A = \alpha(P_A - 1)$$

P_A : π 電子密度, δ_A : 1° CH₃基準
 α : 正のconst., ~ 160 (ppm)

を理論的に得ている。飽和化合物については服部⁴⁾がハロゲンについて C^{13} シフトの計算を試みている。

これらの飽和及び不飽和系⁵⁾のカルボニル化合物について, π 及び σ の電子状態をLCAO MOにより計算し, これを用いてカルボニル C^{13} シフトと O^{17} シフトを計算した。 O^{17} シフトについては, 実験データが今のところ⁶⁾が, 理論的取扱いは C^{13} と同じでカルボニル C^{13} シフトの計算の枠組みをもちいると思われ。尚水素結合による C^{13} シフトについては, R. HoffmannのExtended Hückel MO⁷⁾を用いて同様に計算した。

[方法]

ケミカルシフトの理論はRamsey⁸⁾, Saika, Slichter⁹⁾らによって発展され, Pople¹⁰⁾またKarplus, T.P. Das¹⁰⁾らによってLCAO MOを用いて簡単な式で示されている。また最近, C.J. Jameson, Gutowsky¹¹⁾らは更に一般化してp電子のかわりず, d電子を含む式をLCAO MO法及びVB法を用いて導いている。

これらのフッ素シフトの取扱いと同様, π MOは単独LCAO MO, σ MOはC・Del Re¹²⁾の2中心局在化MOを用いて, C^{13} , O^{17} に対するシャハ定数の式を導いた。

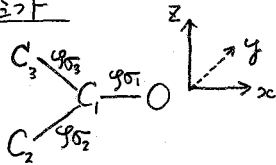
全通ハ定数σは

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^p + \sum \sigma_{(cc)}$$

σ^d: 反磁性項 σ_(cc): 隣接原子による異方性項
σ^p: 常磁性項

σ^dの寄与は小く、σ^pが支配的である。

C¹³ について



炭素原子のまわりの paramagnetic current の C¹³ chemical shift の寄与 σ^p は 7-要素 3-トの取扱¹³⁾、右の式は people の式 に 従って 計算 できる。

$$\pi MO \quad \begin{cases} \psi_i = \sum C_i^x \chi_i, \epsilon_i (occ) & \chi_i: 2p \text{ 軌道} \\ \psi_j = \sum C_j^y \chi_j, \epsilon_j (unocc) \end{cases}$$

σ MO

$$\begin{aligned} \psi_{\sigma_1} &= a\chi_1 + b\chi_0, \epsilon_{\sigma_1} (occ) & \chi_1, \chi_0 & \text{は } sp^2 \text{ 混成軌道} \\ \psi_{\sigma_1^*} &= a^*\chi_1 + b^*\chi_0, \epsilon_{\sigma_1^*} (unocc) & \psi_{\sigma_2}, \psi_{\sigma_3} & \text{は } \text{未定} \text{ 係数 } c, d, e, f \text{ の } \psi \end{aligned}$$

とすると

$$\begin{aligned} \sigma_{xz}^p &= \sigma_{\sigma_1 \rightarrow \pi^*}^p + \sigma_{\sigma_2 \rightarrow \pi^*}^p + \sigma_{\sigma_3 \rightarrow \pi^*}^p + \sigma_{\pi \rightarrow \sigma_1^*}^p \\ &= -\left(\frac{eh}{mc}\right)^2 \langle r^{-2} \rangle \left[\sum_i \frac{C_i^x C_i^x}{\epsilon_i - \epsilon_{\sigma_1^*}} + \sum_j \frac{C_j^y C_j^y}{\epsilon_j - \epsilon_{\sigma_1^*}} + \sum_k \frac{C_k^z C_k^z}{\epsilon_k - \epsilon_{\sigma_1^*}} + \sum_l \frac{C_l^x C_l^x}{\epsilon_l^* - \epsilon_l} + \sum_m \frac{C_m^y C_m^y}{\epsilon_m^* - \epsilon_m} + \sum_n \frac{C_n^z C_n^z}{\epsilon_n^* - \epsilon_n} \right] \end{aligned}$$

$$\sigma_{yz}^p = \sigma_{\sigma_1 \rightarrow \pi^*}^p + \sigma_{\pi \rightarrow \sigma_1^*}^p = -4 \left(\frac{eh}{mc}\right)^2 \langle r^{-2} \rangle \left[\sum_j \frac{1}{\epsilon_j - \epsilon_{\sigma_1^*}} \left\{ \frac{2}{3} (a^2 c^2) + \frac{1}{3} a b c^2 \right\} + \sum_l \frac{1}{\epsilon_l^* - \epsilon_l} \left\{ \frac{2}{3} (a^2 c^2) + \frac{1}{3} a^* b^* c^2 \right\} \right]$$

$$\begin{aligned} \sigma_{zz}^p &= \sigma_{\sigma_1 \rightarrow \sigma_2^*}^p + \sigma_{\sigma_2 \rightarrow \sigma_1^*}^p + \sigma_{\sigma_1 \rightarrow \sigma_3^*}^p + \sigma_{\sigma_3 \rightarrow \sigma_1^*}^p + \sigma_{\sigma_2 \rightarrow \sigma_3^*}^p + \sigma_{\sigma_3 \rightarrow \sigma_2^*}^p \\ &= -\frac{2}{3} \left(\frac{eh}{mc}\right)^2 \langle r^{-2} \rangle \left[\frac{(a^* c)^2}{\epsilon_{\sigma_1^*} - \epsilon_{\sigma_2}} + \frac{(a c^*)^2}{\epsilon_{\sigma_2} - \epsilon_{\sigma_1}} + \frac{(a^* e)^2}{\epsilon_{\sigma_1^*} - \epsilon_{\sigma_3}} + \frac{(a e^*)^2}{\epsilon_{\sigma_3} - \epsilon_{\sigma_1}} + \frac{(c e^*)^2}{\epsilon_{\sigma_2^*} - \epsilon_{\sigma_3}} + \frac{(c e)^2}{\epsilon_{\sigma_3^*} - \epsilon_{\sigma_2}} \right] \end{aligned}$$

これらの平均 σ^p = 1/3 (σ_{xx}^p + σ_{yy}^p + σ_{zz}^p) を 観測 する 量 と なる。

又隣接原子の paramagnetic current による異方性効果は σ^p < 3γ² - 一般に 小 さいから、-2, 次式に 従って 検討 を試みる。 左と右の 0 原子 について

$$\begin{aligned} \sigma' &= \frac{1}{3R^3 H} \{ (1-3\cos^2\theta_x)\mu_x + (1-3\cos^2\theta_y)\mu_y + (1-3\cos^2\theta_z)\mu_z \} \\ \sigma'_{cc} &= \frac{1}{3R^3 H} (-2\mu_x + \mu_y + \mu_z) \quad (\text{温成 } \epsilon < 3 \text{ の } \epsilon_3) \\ \sigma'_{cc} &= \frac{1}{3R^3 H} \left(\frac{1}{4}\mu_x - \frac{5}{4}\mu_y + \mu_z \right) \quad (sp^2 \text{ 混成 } \eta \text{ の}) \end{aligned}$$

∴ 2nd μ_x, μ_y, μ_z は people¹³⁾ に 従って 計算 できる。

MO 計算に 用いた 1st 2nd 3rd x - y - z

$$\pi MO \text{ は } \begin{cases} C \frac{\sqrt{2}\beta}{\alpha} O^{\alpha+2\beta} \\ \alpha = 0.7\beta \\ C \alpha = 0.1\beta \\ // 2.5\beta \\ H_3 \alpha = 0.5\beta \end{cases} \quad N \frac{\alpha\beta}{\alpha+0.5\beta} C = 0 \quad \sigma MO \text{ は 文献 (13) の 表 1 の 値 を 用 いる。}$$

$$C \text{ 原子 に対する } \langle r^{-2} \rangle_{2p} = 1.23 a.u.^{-2} \quad \left(\frac{eh}{mc}\right)^2 = 53.245 \times 10^{-6}, \quad \Delta E \rightarrow \frac{\Delta E}{E_0} \quad \begin{aligned} \Delta E: eV \text{ 単位} \\ E_0: \text{atomic unit} \\ \text{of energy } \psi^2 \\ 27.211 eV \end{aligned}$$

励起 energy : $\begin{cases} \epsilon_{\pi^*} - \epsilon_{\sigma} \\ \epsilon_{\sigma^*} - \epsilon_{\pi} \end{cases} \left\{ \begin{matrix} 10.2\text{eV} \\ 14.2\text{eV} \end{matrix} \right. \text{の3値を } \epsilon_{\sigma} \text{ とす.}$

計算に用いた MO の係数及び π 電子密度を 表 1 に示す.

表 1

	q_{σ}^{π}	q_{σ}^{π}	a	b	c	d	e	f
$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{C}=\text{O}^{\sigma} \\ \text{H} \end{matrix}$	0.5988	1.4011	0.7107	0.7034	0.7545	0.6562	0.7545	0.6562
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{H} \end{matrix}$	0.4493	1.5939	0.6549	0.7557	0.7523	0.6635	0.7050	0.7091
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	0.4737	1.6092	0.6542	0.7562	0.7083	0.7059	0.7083	0.7059
$\begin{matrix} \text{O} \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	0.5577	1.6442	"	"	"	"	"	"
$\begin{matrix} \text{H}_2\text{N} \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{H} \end{matrix}$	0.6127	1.6951	0.6951	0.7519	0.7240	0.6897	0.6160	0.7877

a) H. Kon o SCF π MO (Bull. Chem. Soc. Japan 22, 275 (1951)) を用いた.

値の定数の計算値を 表 2 に示した.

表 2

	$-\sigma_{\pi}^{\sigma}$	$-\sigma_{\pi}^{\pi}$	$-\sigma_{\pi}^{\sigma}$	$-\sigma_{\pi}^{\pi}$	Scaled ppm	Obs. ppm
$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	187.93	144.77	129.68	152.12	+3.49	+130 ^{b)} (38% ^{a)} (30%)
$\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$	199.69	132.39	135.38	155.15	+2.46	+6
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	178.49	167.09	127.26	157.61	—	—
$\begin{matrix} \text{O} \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	182.59	153.91	127.26	154.58	+3.03	+8
$\begin{matrix} \text{H}_2\text{N} \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{H} \end{matrix}$	190.25	132.00	128.26	150.92	+6.69	+37

a) F.C. Nachod, W.D. Phillips, Determination of Organic Structure by Physical Method, vol. 2 p. 503, ref. 1. 計算値と一致.
b) Pople et al. "High Resolution NMR" p. 306.

O^{17} について

O^{17} についてと同様に計算できる.

カルボニル酸素に對して, sp^2 混成軌道 $\epsilon = 3\epsilon$,

$$\sigma_{\pi}^{\sigma} = -\left(\frac{e\hbar}{mc}\right)^2 \langle r^{-2} \rangle_{\sigma} \left\{ \sum_j \frac{abC_j^i - (bC_j^i)^2}{\epsilon_j - \epsilon_{\sigma}} + \sum_i \frac{a^2b^2 - (b^2C_i^i)^2}{\epsilon_{\sigma}^* - \epsilon_i} + \sum_j \frac{(C_j^i)^2}{\epsilon_j - \epsilon_{\pi}} \right\}$$

$$\sigma_{\pi}^{\pi} = -\left(\frac{e\hbar}{mc}\right)^2 \langle r^{-2} \rangle_{\pi} \left\{ \frac{1}{3} \sum_j \frac{abC_j^i - (bC_j^i)^2}{\epsilon_j - \epsilon_{\sigma}} + \frac{5}{3} \sum_j \frac{(C_j^i)^2}{\epsilon_j^* - \epsilon_{\pi}} + \frac{1}{3} \sum_i \frac{a^2b^2C_i^i - (b^2C_i^i)^2}{\epsilon_{\sigma}^* - \epsilon_i} \right\}$$

$$\sigma_{\pi}^{\sigma} = -\frac{5}{6} \left(\frac{e\hbar}{mc}\right)^2 \langle r^{-2} \rangle_{\sigma} \frac{(b^*)^2}{\epsilon_{\sigma}^* - \epsilon_{\pi}} \quad \because 2 \times 2: \text{ lone pair}$$

$\epsilon = 2 \times \langle r^{-2} \rangle_{\sigma}$ と (2 Barnes の値¹⁴⁾ 4.30 a.u. を用いた.

MO 係数は表 1 の値, 励起 energy は $\begin{cases} \epsilon_{\pi^*} - \epsilon_{\sigma} = 4.27\text{eV} \\ \epsilon_{\sigma^*} - \epsilon_{\pi} = 7.10\text{eV} \\ \epsilon_{\pi} - \epsilon_{\sigma} = 10.2\text{eV} \end{cases}$ 本計算で $\epsilon_{\pi} - \epsilon_{\sigma}$ の値を 10.2 eV とした.

を用いた. 計算結果を 表 3 に示す.

尚 O^{17} , O^{17} について計算は 2, 103 x 9 - (MOs), 励起 energy 値は 10.2 eV と検討した.

表3






	$-\sigma_{\text{H}}^{\text{p}}$	$-\sigma_{\text{H}}^{\text{p}}$	$-\sigma_{\text{H}}^{\text{p}}$	$-\sigma^{\text{p}}$	Scaled _{ppm}	Sobs (Pople) _{ppm}	Sobs (Ho) _{ppm} ^{a)}
(CH ₃) ₂ C=O	376.9	758.9	695.6	610.7	—	—	-600
H ₂ C=O	447.8	307.9	593.4	450.0	+160	—	—
H ₂ N-C=O	215.9	542.3	528.3	428.6	+180	+280	-320

a) 表2の文献 a) の p510.

C¹³ 水素結合ニツト

各原子のσ¹³の Slater型原子価軌道の1次結合であらわされ R. Hoffmann^{5), 15)}の Extended Hückel MOを用いて計算した。cis型(水素結合型), trans型, ケトン型, enol型 の各々についてカルボニルC¹³ケミカルシフト E計算した。尚計算を簡便化するために Popleの近似式²⁾(軌道energyの平均値を用いる方法)を用いた。計算結果を表4に示す。(194)

表4

	q _c	Q _{AB} ^{a)}	$-\sigma^{\text{p}}$ ppm	Scaled _{ppm}	Sobs _{ppm}	Sobs (Ho) _{ppm} ^{b)}
 keto	2.7588	1.9473	177.90	—	—	-9
 enol (H. B.) [†]	* 2.8730 † 3.1405	1.3639 1.3098	127.00 120.05	50.90 57.85	+11	2
 H-atom -red	2.9973	1.5127	138.90	39.00		
	2.9366	1.8533	169.32	—		
	2.9358	1.8724	161.06	-1.74	-7.1 (12L)	

a) c.f. 文献 (2) の (8)式

b) 表2の文献 a) の p503

文献

- (1) G. E. Maciel, G. B. Saitzky, J. Phys. Chem. 68, 437 (1964); G. E. Maciel, G. C. Ruben, J. Am. Chem. Soc. 85, 3903 (1963) (2) M. Karplus, J. A. Pople, J. Chem. Phys. 38, 2903 (1963) (3) P. C. Lauterbur, J. Am. Chem. Soc. 83, 1838 (1961) (4) 服部, 松岡, 日化才14年会(昭和36年), 同要旨集 p154, (5) R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 1797 (1963) (6) N. F. Ramsey, Phys. Rev. 78, 699 (1950) (7) A. Saiter, P. C. Slichter, J. Chem. Phys. 22, 26 (1954) (8) J. A. Pople, Proc. Roy. Soc. A229, 541 (1957) (9) J. A. Pople, J. Chem. Phys. 37, 53, 60 (1962) (10) M. Karplus, T. P. Das, ibid. 34, 1683 (1964) (11) C. J. Jameson, H. S. Gutowsky, ibid. 40, 1714 (1964) (12) 米沢ら, Bull. Chem. Soc. Japan 34, 707 (1961) (13) G. Dal, Re J. Chem. Soc. 1959, 4081 (14) R. G. Barnes, W. V. Smith, Phys. Rev. 93, 95 (1952) (15) 諸熊, 米沢, 加藤, 福井, Bull. Chem. Soc. Japan 投稿中

電 通 大
東 大 応 微 研
" " "

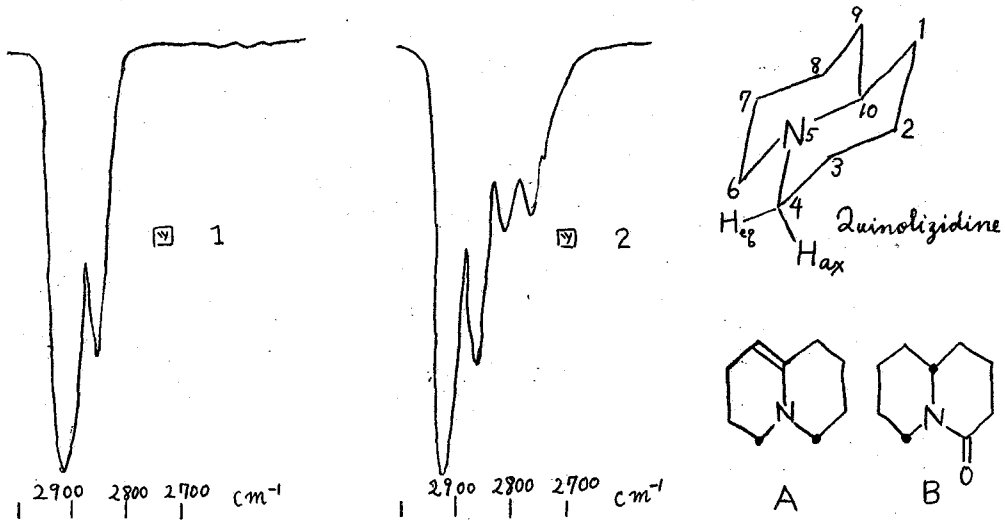
中 川 直 哉
奥 田 重 信
H. P. ハムロ

1. Bohlmann の Quinolizidine band

多くの有機化合物の赤外線吸収スペクトルにおいて CH_2 の特性振動として逆対称伸縮の 2924 cm^{-1} 附近と対称伸縮の 2850 cm^{-1} 附近の band があることが知られている。(図1)

ところが, Quinolizidine や Matrine 等の ^{三級}窒素を含む束縛環状化合物において N 原子の隣りの axial C-H があるときには 図2のように $2800 \sim 2750 \text{ cm}^{-1}$ 附近に別の band が現われる。

Bohlmann はこの band を研究し次のような経験則をえている。¹⁾



N 原子の隣りの CH が N 原子の孤立電子対の trans 位 (ax.-ax.) にあるときのみ現われる。隣の ax-CH は 3ヶ所しかないが, 10位の炭素が 2重結合をしていたり (A), 4, 6位がカルボニル (B) のときは現れない。ax-CH を CD で置換すればこの band は消えるが C-D の伸縮振動がやはり低波数側へずれる。

さて, 以上のような C-H 伸縮振動の低波数へのずれは C-H 結合のゆるみからきていると思われるが, Bohlmann は N 原子の孤立電子対と隣りの axial C-H の σ 結合との相互作用によるものとしている。

2. Quinolizidine の NMR スペクトル

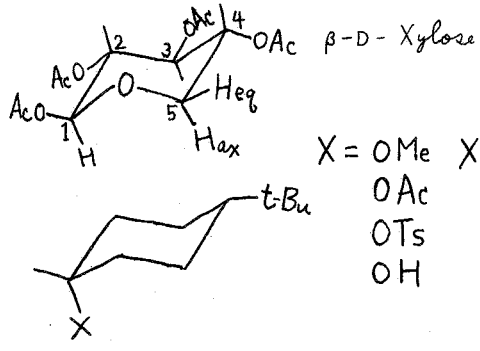
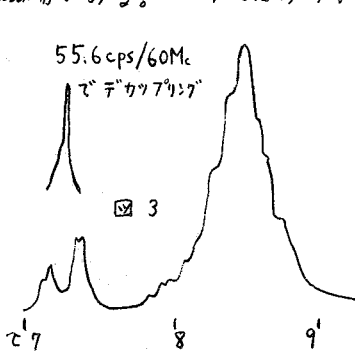
$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$ の Quinolizidine の NMR スペクトルは図3の如く, $\tau 7.2$ のシグナルは中が $4 \sim 6 \text{ cps}$ の doublet で 4, 6位の eg. プロトン 2ヶである。 $\tau 8.0$

のシグナルは10位のプロトンに1ヶ分。又、スピンドルカップリングにより7.2の0.92 ppm高磁場側に4.6のax. プロトンがあることが分った。CF₃CO₂H中のチヤートからは4,6. eg. は0.6 ppm低くなり、10は1.0 ppm 低磁場へずれることが分った。

3. axial と equatorial のプロトンの化学シフトの差

Lemicux, SchneiderらのPyranose型の糖の研究²⁾からはax. はeg. のHより0.2 ppm高磁場にあり; 但しアセタール型のCHではax. はeg. より0.5 ppm~0.3 ppm高磁場にあり, (Oの隣りのCH), 又β-D-Xylopyranose. では5eと5aでは0.6 ppm ax. が高い。BHCやtrioxane³⁾でt約0.2~0.4 ppm ax. が高い。

cis-,trans-4-t-butyl-1-X-cyclohexaneでt⁴⁾ X=OH, OAc, OMe, OTs では0.57; 0.53; 0.40; 0.50とax. が高い。X=SPh, CO₂Et, Br, Cl, 7では0.66; 0.91; 0.80; 0.73とやはりax. が高い。この前2つはXの磁気異方性と形の制約で大きな値、後2つのハロゲンはiso-Propyl halideのt4>CHと同じく立体障害によるC-X結合のゆるみが炭素の磁気異方性を増してHegを低磁場にしたのであらう。⁵⁾ 以上から、HaxはHegより普通0.2~0.6 ppm高いと云うことができる。Quinolizidineの4,6位CHのHaxはHegより0.92 ppmも高磁場である。何故だらうか?

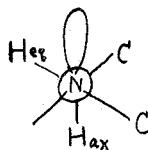
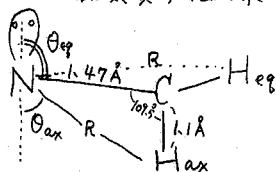


4 N原子の磁気異方性効果と双極子電場の効果

化学シフトの因子を次のように分けて考えてみる。(1) その水素原子の電子密度(C-H結合の電子密度); (2) その水素原子に作用している静電場Eの大きさと方向(電場の効果); (3) その水素原子の近隣の原子または原子団の磁化率の異方性Δχの大きさと方向と距離(磁気異方性効果); (4) 溶媒や周囲の分子の与える影響(溶媒効果) N原子の隣りのCHのax. eg. の化学シフトの差では(2)と(3)が真先に考えられる。

4-a. 磁気異方性効果

$$\Delta\sigma^a = \frac{\Delta\chi(1-3\cos^2\theta)}{3R^3} \dots 6)$$



$$R_{ax} = R_{eg} = 2.1 \text{ \AA}$$

$$\theta_{ax} = 42^\circ; \theta_{eg} = 94^\circ$$

ax. プロトンと eg. プロトンの化学シフトの差は

$$\Delta\sigma_{ax}^a - \Delta\sigma_{eg}^a = \Delta\chi(-0.0236 - 0.0354) \times 10^{24}$$

$$= \Delta\chi(-0.059) \times 10^{24}$$

$\Delta\chi = 8.9 \times 10^{-30}$ を使えば⁷⁾ $\Delta\sigma_{ax}^a - \Delta\sigma_{eg}^a = -0.52 \text{ ppm}$
 ax プロトンが 0.5 ppm 低くなるはずである。

4-b 双極子電場の効果, 永久電気双極子として N 原子の孤立電子対分極 μ を使う。 H_{ax} , H_{eg} における電場の強さ E とその H-C 成分 E_z の大きさは,

$E = \mu \sqrt{1 + 3\cos^2\theta} / 3R^3$ を使って, $E_{ax} = 0.0587 \mu \times 10^{24} \text{ esu}$; $E_{zax} = 0.0234 \mu \times 10^{24} \text{ esu}$; $E_{eg} = 0.0362 \mu \times 10^{24} \text{ esu}$; $E_{zeg} = 0.0114 \mu \times 10^{24} \text{ esu}$ である。

電場による化学シフト $\Delta\sigma^E$ は $\Delta\sigma^E = -2\chi E_z \times 10^{-12} - E^2 \times 10^{-18}$ (..... 8)

電場による H_{ax} と H_{eg} の化学シフトの差は $\Delta\sigma_{ax}^E - \Delta\sigma_{eg}^E = -0.03 \mu \times 10^{12} - 0.002 \mu^2 \times 10^{20}$

$\mu = 1.0 \text{ u} (10^{-18} \text{ esu})$ として 約 0.03 ppm axial プロトンが低磁場である。

合計 0.5 ppm ax. が低くなるはずである。実験事実は逆に普通の ax. eg. の差よりも更に 0.4 ~ 0.5 ppm ax が高磁場にでている。 $\Delta\chi$ を負にすれば: 今度はよいが, モルフィリン系⁹⁾, トリニ系その他で矛盾がでる。電場の効果は methyl quinolizidine のメチル基の ax. eg.⁹⁾ には大きく寄与するがこの系では小さく, しかも符号が ax が低くなる方である。

5 Second order hyperconjugation (二次超共役)

最後に二次超共役の可能性を考えた。孤立電子対の電子が $CH \sigma^*$ 結合へ遷移する配置向相互作用を考える。こうすれば C-H の電子密度は上り, 又 N-C 間に 2 重結合性が混ざってくるから C 原子の磁気異方性は H_{ax} を高磁場へ H_{eg} を低磁場へずらす可能性がでてくる。

分子中に $\ddot{N}-CH$ の fragment を考え,

孤立電子対系と C-H σ 系をとり出して考える
 基底状態 A の他に励起状態 B, C があるが,

C は H 原子の電子密度, C 原子の磁化率の異方性に無関係であるから省界, CH 系以外の σ 系も H_{ax} と H_{eg} の化学シフトの差には

影響を興えないので省界。A と B との配置向相互作用をとり上げる。新しい分子軌道 ψ は $\psi = \psi_A + \lambda \psi_B$ が基底状態となる。

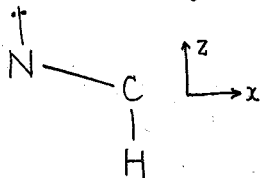
係数 λ は
$$\lambda = \frac{\langle \psi_A | \hat{H} | \psi_B \rangle}{\Delta E_{B-A}}$$

5-a λ の大きさ: 電荷移動型の二次超共役の係数 λ の大きさを見積ってみる。 ΔE_{B-A} はアミン類の data から約 6 eV とおく¹⁰⁾。 $\langle \psi_A | \hat{H} | \psi_B \rangle$ は N 原子

の sp^3 と C 原子の $5p^3$ の共鳴積分と考へ $\beta' \cos \theta \beta^x$ に近い角度依存性をもつ。
 θ は N 原子の孤立電子対と C-H との二面体角。 β' は trans 位 ($\theta = 0$) の値いで C=C の β にくらべて、NC の核間距離が 1.47 \AA と長いこと、 sp^3 混成のため 2s 同志の反発力があること、2つの $2p$ と $5p$ の NC 軸に対して 109.5° の角度をとっていることなどで、小さくなり 0.1β の桁 (0.3 eV の前後) と考えられる。

$\lambda \approx 0.3/6 = 0.05$ の程度と見積つてよいであらう。

5-b 二次超共役による化学シフトへの影響: まず電子密度から見てゆくと C-H には $(1+\lambda^2)$ 倍の電子密度になる。1s 電子のシヤヘイ係数 σ は CH の場合約 30 ppm であるから、 $\sigma_{ax} H$ は約 0.075 ppm 高磁場へずれる。Heg においては二面体角が略 90° に近く、 $\lambda \approx 0$ であるからこのまま σ_{ax}, σ_{eg} の化学シフトの差になる。炭素原子の磁化率については $\chi_{zz}^p = (e^2 \hbar^2 / m^2 c^2) \sum_{i=1}^{25} \sum_{j=1}^{25} (c_{ij} - c_{ji})$ ($c_{ij} = \sum_{\alpha} c_{i\alpha} c_{j\alpha} - c_{i\alpha} c_{j\alpha}$) を用いて計算すると



χ_{xx}^p と χ_{yy}^p は $(1+2\lambda)$ 倍になり χ_{zz}^p は変化しないので C-H 方向に $\lambda(\chi_{xx}^p + \chi_{yy}^p)$ の $\Delta\chi$ が増加する。 $\chi_{xx}^p \approx \chi_{yy}^p \approx 10 \times 10^{-30} \text{ esu}$ であるから $\Delta\chi$ の増加は $-1 \times 10^{-30} \text{ esu}$ である。
 H_{ax} は 0.7 ppm 高く、Heg は 0.3 ppm 低くなる

約 1 ppm の差ができる。

4 の基底状態での電場・磁気異方性の効果と二次超共役を考えた効果を合せると $\lambda = 0.05$ の時に 0.45 ppm H_{ax} が Heg より高いことになる。又 σ の混入により C-H 結合は弱められ振動スペクトルの低波数へのずれも期待される。

超共役は π 電子系と CH の系特に CH_3 の系との共役であつたが、これを π 系以外にも拡張して考えることが可能なるようである。更に CH-CH 系の二次超共役の可能性を考えればシクロヘキサン系の $\sigma_{ax}-\sigma_{eg}$ の化学シフトの原因、 J_{HHvic} の角度依存性などの説明にも用いることができる (分子の電子状態 1964 年予定)。

終りにのちいで二次超共役の示唆と教示していただいた千葉大青野茂行博士に感謝いたします。

文献

- 1) Bohlmann; Ber. 91 2157 (1958)
- 2) Lemieux, Kuhlwig, Bernstein, Schneider; JACS 79 1005 (1957); 80 2237 (1958)
- 3) Lemieux, et al.; JACS 80 6098 (1958)
- 4) Eliel & Gianni; Tetrahedron Letters, No. 3 97-101 (1962)
- 5) 中川; 電通大学報 15 8 (1963)
- 6) H.M. McCormel; JCP 27 226 (1957)
- 7) 山口, 奥田, 中川; Pharm. & Chem. Bull. 11 No. 12 (1963)
- 8) A.D. Buckingham; Can. J. Chem. 38 300 (1960)
- 9) 測定結果 Katritzky et al.; JCS 1962 2637
- 10) Tannenbaum, Coffin, Harrison; J. C. P. 21 311 (1953)
- 11) J.H. Pople; JCP 37 60 (1962)

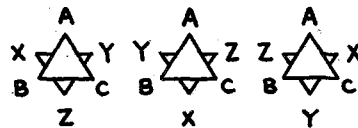
電通大 荒田 洋治
千葉大 清水 博

分子内部回転については古くから沢山の理論や実験結果が報告されている。実験の中では、振動スペクトルやマイクロ波スペクトルなどの分光学的方法のはたした役割が大きい。¹⁻³⁾ その結果、対称性のよい分子——主に CH_3CXYZ 型の分子——については内部回転のポテンシャルについてある程度の知識が与えられている。高分解能NMRも実験法の一つに加えることができる。スペクトルの形を支配する化学シフトやスピン結合定数がエネルギーとしてみれば非常に小さいため、これまでの分光学的方法では得ることのできなかつた遅い time dependent phenomena についての知識が得られるというのが大きな特長である。

エタン誘導体のNMRスペクトル——これまで実験の行なわれたのは主にプロトンとフッ素——を測定すると置換基の数や種類によって色々の形のスペクトルが現われる。スペクトルはまた温度によって変化することが多い。得られたスペクトルを解釈するために Pople は置換基の数と種類との関係を形式的に論じた。⁴⁾ またこれをもとにスペクトルの温度依存性についても一つの解釈が行われ実験結果が沢山報告されている。⁵⁾ これらの結果は型の通り三種の回転異性体の存在を仮定し、

温度が低いときにはそれぞれの回転異性体

のスペクトルの重ね合せ、高温では三種の回転異性体の化学シフトとスピン結合定数の符重平均に対応するスペクトルが現われるという見地に立つ。



しかしながら回転異性体といっても上の図の意味で構造の違いが書きあらわされるのはポテンシャル障壁が無限に高い場合に相当する近似にすぎない。またスペクトルの温度変化より求める活性化エネルギーなるものの意味も明確でない。⁶⁾ このような反省をもとにして分子内部回転とNMRスペクトルとの関係を考えなおしてみることにする。

内部回転のポテンシャルとNMRスペクトル

エタン誘導体の内部回転のポテンシャルの形は定性的には右図のようなものと考えられている。 CH_3CXYZ の場合にはポテンシャルは $2\pi/3$ の周期をもっている。この型の分子ではポテンシャルの形を $V_0/2(1 - \cos 3\theta)$ と仮定して V_0 が求められているものがいくつかある。³⁾



例: 2.9 Kcal/mole (エタン), 3.3 Kcal/mole ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$)

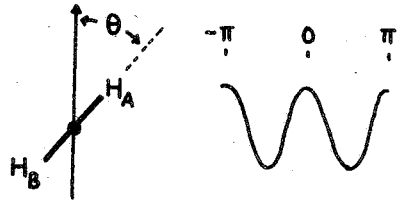
0

2π

はじめにポテンシャルが周期性をもっている場合について考えてみる。 CH_3CXYZ はその例であるが、ここでは結果を閉じた形で得るためにつぎのような簡単なモデル

ルを採用することにする。

核 A, B (簡単のためスピン $1/2$ とする) がその中心を通り A-B に垂直な軸のまわりで内部回転するものとしよう。ポテンシャルは右図のような対称な形をしている。化学シフトは分子軸のまわりの dihedral angle θ の函数としてあらわされるであろう。



$V_0 \rightarrow \infty$ の場合にはエネルギー準位はすべて二重に縮退している。実際には $V_0 \sim \text{kcal/mole}$ であるから縮退は多少かれ少なかれ除かれていて、対称な波動函数 $\Phi_0^S(\theta)$ と反対称な波動函数 $\Phi_0^A(\theta)$ がこれに対応する。

まずエネルギーが V_0 にくらべて充分小さい基底状態について考える。この場合にはポテンシャルの各 I の中でのぬじれ振動をあらわす $\varphi_I(\theta)$ と各 II の中でのぬじれ振動に対応する $\varphi_{II}(\theta)$ を用いると $\Phi_0^S(\theta)$ と $\Phi_0^A(\theta)$ は

$$\Phi_0^S(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_I(\theta) + \varphi_{II}(\theta))$$

$$\Phi_0^A(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_I(\theta) - \varphi_{II}(\theta))$$

のようにあらわせるであろう。対応するエネルギーを E_0^S, E_0^A とする。

Φ_0^S と Φ_0^A とが殆ど縮退している場合には核スピンの定常状態を定める際、内部回転の影響を同時に考えに入れなければならぬ。ハミルトニアンを下記のよう

$$H = H_R + H_S + H'$$

H_R は内部回転のハミルトニアンであり、 H_S, H' は

$$H_S = -\hbar\omega_0 [I_z(A) + I_z(B)] + J \mathbf{I}(A) \cdot \mathbf{I}(B)$$

$$H' = \hbar\omega_0 [\sigma(\theta) I_z(A) + \sigma(\theta + \pi) I_z(B)]$$

である。 $\sigma(\theta)$ はシャレイ定数を θ の函数としてあらわしたものである。 H_R の固有函数のうち Φ_0^S と Φ_0^A だけを考慮に入れて求めた NMR スペクトルは下記のようになる。(スペクトルが対称であるため半分だけを書く)

線の位置: (複号同順)

$$\hbar\omega_0 \left(1 - \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}\right) + \frac{1}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{1}{4}\Lambda^2 + (\lambda + \frac{3}{2}\Lambda)(\lambda + \frac{1}{2}\Lambda)} \pm \lambda \pm \Lambda \right)$$

$$\hbar\omega_0 \left(1 - \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}\right) + \frac{1}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{1}{4}\Lambda^2 + (\lambda - \frac{3}{2}\Lambda)(\lambda - \frac{1}{2}\Lambda)} \pm \lambda \mp \Lambda \right)$$

相対強度:

$$\frac{[\lambda + \Lambda \mp \sqrt{1 + \Lambda^2/4 + (\lambda + 3\Lambda/2)(\lambda + \Lambda/2)}]^2}{[\lambda + \Lambda \mp \sqrt{1 + \Lambda^2/4 + (\lambda + 3\Lambda/2)(\lambda + \Lambda/2)}]^2 + 1}$$

$$\frac{1}{[\lambda - \Lambda \pm \sqrt{1 + \Lambda^2/4 + (\lambda - 3\Lambda/2)(\lambda - \Lambda/2)}]^2 + 1}$$

いいて、

$$\lambda = \frac{\Delta}{\delta} \quad \Lambda = \frac{J}{\delta}$$

$$\Delta = E_0^A - E_0^S$$

$$\delta = \hbar\omega_0(\sigma_1 - \sigma_2)$$

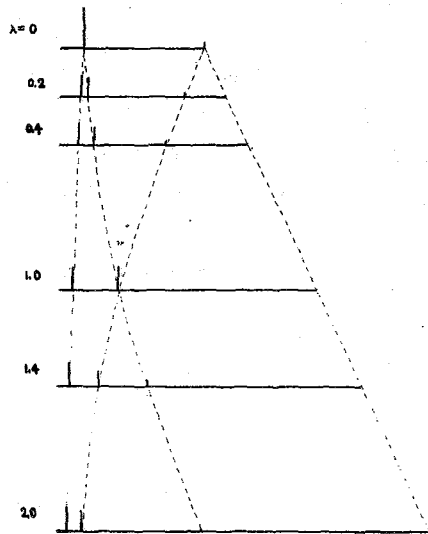
$$\sigma_1 = \int \psi_I(\theta) \sigma(\theta) \psi_I(\theta) d\theta = \int \psi_{II}(\theta) \sigma(\theta + \pi) \psi_{II}(\theta) d\theta$$

$$\sigma_2 = \int \psi_I(\theta) \sigma(\theta + \pi) \psi_I(\theta) d\theta = \int \psi_{II}(\theta) \sigma(\theta) \psi_{II}(\theta) d\theta$$

右の図はスペクトルが λ とともにどのように変わるかを $\Lambda=1$ の場合について示したものである。 $\lambda=0$ (ν_0^A と ν_0^S とが縮退している場合)では予期されるように $\Lambda=1$ に対応するAB型のスペクトルがえられる。 λ が ~ 1 となると線の分裂が著しくなり、線が中央に集ってくる。 Δ/\hbar は古典的な表現を借りれば



となる同波数にはよかならなすが(I)から(II)への移行は量子力学的なもの(トンネル効果)である。トンネル効果により(I) \rightleftharpoons (II)の振動数が化学シフト δ/\hbar にくらべて充分大きい場合には $\delta=0$ のところに一本のスペクトル線が現われることを上の結果は示している。なお、 $E^A - E^S$ は分子全体としての回転状態による²⁾(対称コマの場合にはKと共に周期的に変る)から実際にえられるスペクトルはいろいろな $E^A - E^S$ に対応するスペクトルの重ね合せ、ないしはそれらの間で平均化⁶⁾の起ったものになるであろう。



外部回転のポテンシャルが周期性をもたない場合

両方の炭素に置換基のあるイタリ誘導体はすべてこの型のポテンシャルを持つ。ポテンシャルに周期性のない場合には内部回転のとりあつかいは俄然やっかいになるので殆ど未開拓である。NMRとの関連は定性的には次のように見える。内部回転の波動函数がえられたとして、 $\psi_0, \psi_1, \psi_2, \dots$ であらわすことにする。 V_0 が

ある程度大きければ基底状態 ψ_0 は一番深いポテンシャルの谷のまわりに存在する確率の大きい状態, ψ_1 はつぎに深いポテンシャルの谷のまわりに存在する確率の大きい状態, …… という風に表現することもできる。エタン誘導体の場合にはエネルギーの低い方から三つの状態をとりだし, それぞれを“回転異性体”とよんでいるわけであるがこれら三つの状態が最初のページに示したようなそれぞれの構造に対応しているかどうかは必ずしも明らかでない。各々の状態のエネルギーの差は化学シフトやスピン結合定数にくらべ圧倒的に大きいから $\psi_0, \psi_1, \psi_2, \dots$ によって平均した化学シフトとスピン結合定数をもつスペクトルの重ね合せが観測されることになりそうである。それぞれの内部回転状態に対応するスペクトルの強度の比は大きさによってボルツマン分布になるであろう。しかしながら実際にこのようなスペクトルが現われるのはかなりの低温に限られる。例えば $\text{CF}_2\text{Br-CBr}_2\text{CN}$, $\text{CF}_2\text{Br-CBr}_2\text{NCH}_3$ ではいずれも -100°C 前後である⁷⁾。常温では唯一種類のスペクトルが見られるのが普通である。低温から高温へのスペクトルの変化を支配するのは内部回転の異なる状態の間の転移確率である。転移がそれぞれの状態での化学シフトの差やスピン結合定数の差に相当する振動数にくらべて充分遅ければスペクトルは見かけ上、唯一種類になる。この転移は分子間の相互作用（この場合には電気双極子相互作用が主であろう）が分子の並進や回転のブラウニアン運動によりランダムな変動をうけるために起るが、内部回転のエネルギー単位の差に相当する振動数をもつフーリエ成分は（幾々の測定温度範囲では）温度と共に増加するから転移確率も大きくなるのである。 ψ_0, ψ_1, \dots の重なり合いの割合も転移確率に影響する。この重なり合いの割合を支配するのは（ポテンシャル障壁の高さを含めて）ポテンシャルの全体の形である。この意味でポテンシャル障壁の高さはNMRスペクトルの温度変化に依りてくることが、スペクトルの変化の原因を単純な rate process と仮定して解析を進める⁸⁾ ことには疑問が残される。

文献

- 1) S. Mizushima, "Structure of molecules and internal rotation", (1954).
- 2) G.H. Townes, A. L. Schawlow, "Microwave spectroscopy" (1955).
- 3) E. Hirota, "Butsuribunseki-ho", (1964) and references cited therein.
- 4) J. A. Pople, Mol. Phys., 1, 3 (1958).
- 5) H. S. Gutowsky, et al, J. Chem. Phys., 36, 3353 (1963) and references cited therein.
- 6) A. Abragam, "The principles of nuclear magnetism" (1961) p. 447.
- 7) W. D. Phillips, Ann. N. Y. Acad. Sci., 70, 817 (1958).
- 8) H. S. Gutowsky, et al, J. Chem. Phys., 25, 1228 (1956).

東北大・理 ○井上康男, 古館信生, 中西香爾

【目的】 原系に互変異性現象が考えられるものの反応性(二様反応性)を解析する際に、反応条件が速度と生成物組成に及ぼす効果を定量的に調べることは興味ある問題である。4-Hydroxypyrimidine (“hydroxy”なる名称は必ずしも可能な互変異性系の中の熱力学的に最も安定な型を示すのではない。単に便宜上の名称である)のメチル化の場合をモデルに選んで、かゝる二様反応性の問題(1)と研究可るに先立って、原系の構造についての考察から始めた。

4-Hydroxypyrimidine分子の構造として3つが考えられる(“mesohydric tautomerism”(2)の可能性はa prioriに否定するものとする)。

Masonら(3)はUVスペクトルから水溶液中では異性(I)の構造をしていると結論しており、我々もUVスペクトルが溶媒の誘電定数によって顕著に変化することや、6-置換誘導体の酸性解離定数と σ_p との間の直線関係などの観測から、(I)≡(II)≡(III)の平衡は(I)に大きく傾いていることを確認した(4)。

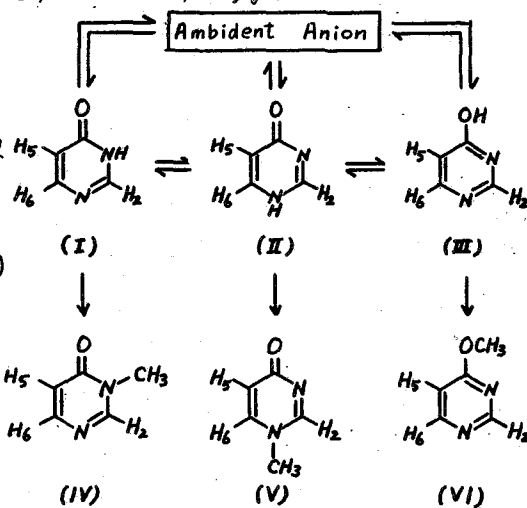
そこで本実験では、4-hydroxypyrimidineの互変異性現象に関する上の結論をNMRにより確認し、更にこの様な化合物の持つ酸-塩基と

しての特性をNMRにより検討することを目的とした。また、4-hydroxypyrimidineの関連物質である4,6-dihydroxypyrimidineの構造は現在も尚疑問の余地があるので、その構造を明確にすべくNMRスペクトルに基づく検討を試みた。

【方法】 4-Hydroxypyrimidineとその関連物質は文献に従って合成し純品を得た。NMRスペクトルは D_2O , NaODおよび D_2SO_4 (必要な場合は $DMSO-d_6$)中でVarian A-60 spectrometerにより記録した。化学シフトはsodium 2,2-dimethyl-2-silanopentane-5-sulfonate (DSS)を内部標準にしてppm単位で求めた。

分子軌道法の計算はHückel法を用いて行った。その際使用したparameterは文献(5)から引用した。

【結果と考察】 4-Hydroxypyrimidine中性分子のNMRスペクトルの帰属は6位に置換基を導入することにより行った。従って、8.37ppmのquartetは H_2 、6.30ppmのquartetは H_5 として7.91ppmのquartetは H_6 に帰属される。8.37ppmのsignalが他の2本のsignalに比し、broadeningされているのは核スピン1の N^{14} 原子2個にはさまれているためその核四極モーメント効果の影響を受ける為である。



先ず、4-hydroxypyrimidineが先(Ⅰ)⇌(Ⅱ)⇌(Ⅲ)の平衡組成の中いすかの型と
 っているかと Table I に示したメチル基により固定した誘導体についての結果に基
 いて考えをみる。P. Diehl の芳香族化合物における置換基効果の研究(6)によると、
 -OCH₃ と OH で置換するとその ortho-プロトン は 0.11 ± 0.04 ppm, また meta-プロ
 トンは 0.07 ± 0.04 ppm だけ高磁場にシフトするから、4-hydroxypyrimidine が
 (Ⅲ) の構造をとっているとするとき $\delta_5 = 6.84$ ppm, $\delta_6 = 8.38$ ppm 附近に現れる筈
 である。これは明らかに実験結果と異なり。そこで、(Ⅲ) の可能性は一応除ける訳で
 あるが、(Ⅳ) と (Ⅴ) との比較からは一義的に (Ⅰ) と (Ⅱ) のいずれかがより安定かについ
 ては結論を下し得ない様である。

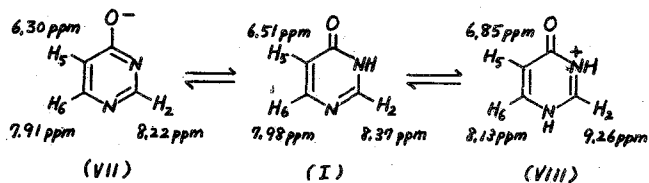
Table I Chemical shifts and coupling constants of 4-hydroxypyrimidine and
 related compounds in D₂O (A), 2.13 N-D₂SO₄ (B) and 1.44 N-NaOD (C)

Compound	Solvent	δ_2	δ_5	δ_6	J_{25}	J_{26}	J_{56}
		ppm	ppm	ppm	cps	cps	cps
4-hydroxypyrimidine	A	8.37	6.51	7.98	1.0	1.2	7.15
1-methyl-4-pyrimidone (V)	A	8.36	6.33	7.79	0.6	2.5	7.5
3-methyl-4-pyrimidone (IV)	A	8.42	6.55	7.99	0.8	~0.6	6.8
4-methoxypyrimidine (VI)	A	8.68	6.95	8.45	1.2	0.8	6.2
4-hydroxy-6-methylpyrimidine	A	8.21	6.29	2.30	—	—	0.84
4-hydroxy-6-chloropyrimidine	A	8.29	6.71	—	0.75	—	—
4,6-dimethoxypyrimidine	A	8.32	6.22	3.96	0.9	—	—
4,6-dichloropyrimidine	A	8.81	7.80	—	—	—	—
4-hydroxypyrimidine (VIII)	B	9.26	6.85	8.13	0.8	1.7	7.7
1-methyl-4-pyrimidone	B	9.18	6.88	8.06	0.7	2.3	7.9
3-methyl-4-pyrimidone	B	9.49	6.92	8.19	~0.6	1.7	7.7
4-methoxypyrimidine	B	9.23	7.44	8.74	1.0	1.6	7.2
4-hydroxy-6-methylpyrimidine	B	8.90	6.56	2.46	~0.75	—	~1.0
4-hydroxy-6-chloropyrimidine	B	8.39	6.73	—	0.8	—	—
4-hydroxypyrimidine (VII)	C	8.22	6.30	7.91	1.1	1.0	6.30
4-hydroxy-6-methylpyrimidine	C	8.14	6.16	2.19	1.0	—	0.7
4-hydroxy-6-chloropyrimidine	C	8.17	6.37	—	0.8	—	—

Hückel LCAO-MO 法により、(Ⅰ), (Ⅱ), (Ⅲ) についての共鳴エネルギーを計算してか
 ると、それぞれ、2.271 β , 2.239 β および 2.518 β となるが、(Ⅲ) は (Ⅰ), (Ⅱ) とそ
 の "intrinsic stability" が異なる為、直接比較することは出来ないが、(Ⅰ) と (Ⅱ) では (Ⅰ)
 の方が (Ⅱ) より約 0.52 Kcal/mole だけ安定ということになる。従って [I]/[II] ≒ 2.5
 (at 20°) となり、この値は UV スペクトルなどから推定している値 (5~6) とは order
 が一致している。これはアミド基がその vinyl group よりも安定である為である (cf.,
 α -pyridone および β -pyridone の共鳴エネルギーはそれぞれ 2.196 β , 2.159 β である)。

次に、4-hydroxypyrimidine分子は酸(pKa=8.60)であると同時に塩基(pKa=1.69)であることから、イオン化状態の相異が化学シフトと結合定数に及ぼす効果(7)について検討した。Table Iからわかるように、4-methoxypyrimidine (III)は4-hydroxypyrimidineに比しプロトンの化学シフトはいずれも低磁場シフトをしている。これは4-hydroxypyrimidineでは小さかった環電流効果(8)や、ヘテロ原子に由来する常磁異分性効果が増大している為であろう。

ところが、anion (VII)のシグナルはいずれも高磁場シフトをしており、 J_{56} はanionの場合(III)の場合

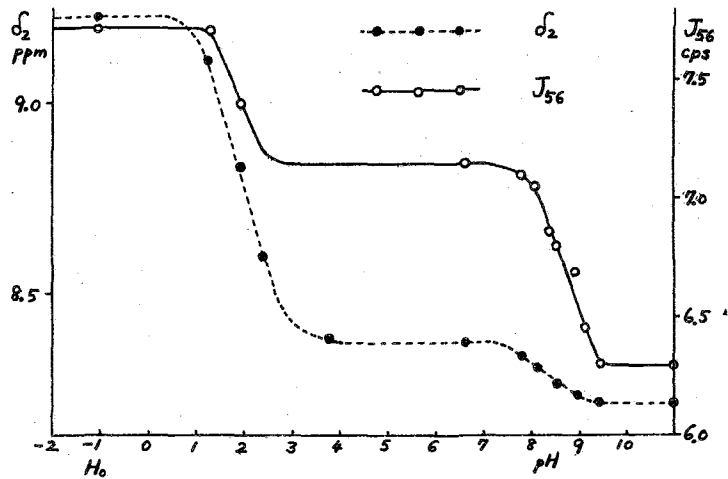


合で減少していることは逆に働く上の2つの効果よりも各プロトンが結合している炭素原子上の局在 π -電子密度の増大による遮蔽の増大による効果の方が大きいことである。また中性分子へのプロトン附加により生じるcation (VIII)では当然予測される様に各プロトン化学シフトは π -電子密度の減少によって顕著な低磁場シフトをしている。pH又は酸度函数(H_0)を走って[I]/[VII]および[VIII]/[I]の濃度比を順に変化させた場合の δ_2 および J_{56} の変化の様子はFig 1の様になる。

図からも明らかである。

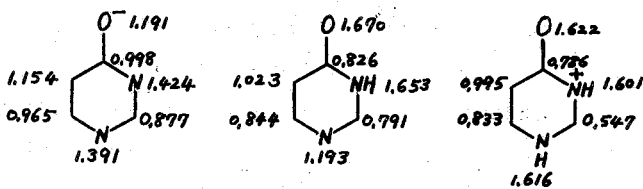
く、酸-塩基平衡系のNMRスペクトルを測定し、化学シフト又は結合定数とpHあるいは H_0 の函数として解析レイオン強度や濃度効果の補正と可なるならば、その平衡定数も求められる筈である(9)。

こうしたプロトン附加に伴うNMRスペク



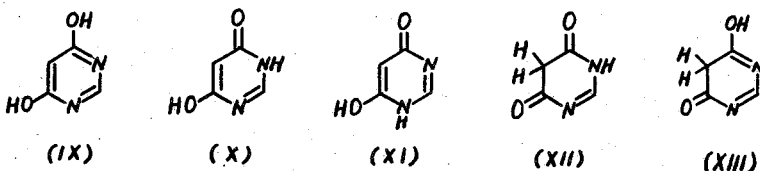
トルの変化は、非常に弱い塩基の解離定数も求める手段として、また化学シフトの帰属の手段として今後有効であろう。理論的には、実験的に求めた化学シフトから窒素や酸素原子の lone pair 電子に基因する常磁性異双極子モーメントを考慮に入れた補正や、環電流効果を補正し、適当な標準物質を選んで、局在 π -電子密度を計算することが可能な筈である。しかしながら本実験では、溶解度の関係などから、全て重水溶液中で測定している為、極性溶媒による分子間相互作用や、溶質間の相互作用(濃度効果)など多くの複雑な要因が作用していることと同時に、分子の非対称性も加わってそういった取扱いの可能性を非常に小さくしている。そこでイオン化状態の相異による化学シフトの変化などと炭素原子上の局在 π -電子密度の変化と比較してみた:

(I)についてみると、局在π電子密度はC₂<C₆<C₅の順に増大しているが、化学シフトの順に遮蔽と増しδ₂>



δ₆>δ₅と高磁場に現われて来ている。また(VII)⇌(I)⇌(VIII)における電子密度の変化とそれらのイオン化状態の異なるもの、化学シフトの値との間にも一定相関関係が見られる。次に4,6-dihydroxypyrimidine分子の構造についてのNMRスペクトルによる考察を行った。4,6-dihydroxypyrimidineには複雑な互変異性構造が考えられる:

現在この研究では固相状態ではhydroxy-oxo型[(X),(XI)又は(XIII)]で存在



するとされ(10)、UV吸収スペクトルの比較から水溶液中では、専ら(XII)型で存在していることが報告されている(11)。4,6-dihydroxypyrimidineのDMSO中でのNMRスペクトルは8.09ppmと5.34ppmにJ=0.8cpsの鋭いdoublet peakと5と、その面積強度は1:1である。これにD₂Oを加え直ちに測定すると-NH或いは-OHによるbroad signalは消失するが上の2本のpeakは変わらない。ところが7日後では5.34ppmのsignalは半分以下に減少する。又4,6-dihydroxypyrimidineの1.44N-NaOD及び2.13N-D₂SO₄中でのスペクトルは、それぞれ、7.88ppmと8.84ppmにsingletしか5とず、DMSO中の5.34ppmに相当するsignalは消失している。以上の事象から、4,6-dihydroxypyrimidineは極性溶媒中では(X)又は(XI)で存し、かなり速い平衡が(XII)あるいは(XIII)との間にあり、5位の水素原子が容易に重水素交換されるものと推論される。

4-Hydroxypyrimidineを供与された名大教授の松浦貞郎博士に感謝する。

[文献]

- cf. A.R. Katritzky, "Physical Methods in Heterocyclic Chemistry", vol. I, II (1963); A.R. Katritzky, "Advances in Heterocyclic Chemistry", vol. I, II, III (1963, 1964).
- L. Hunter, J. Chem. Soc., 806 (1945); L. Hunter and N.G. Reynolds, J. Chem. Soc., 2857 (1950).
- D.J. Brown, E. Hoerger and S.F. Mason, J. Chem. Soc., 211 (1955).
- 井上, 中西, 日化会 17年會 (1964).
- A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", (1961), p 135.
- P. Diehl, Helv. Chim. Acta, 44, 829 (1961); cf. A.R. Katritzky and A.J. Waring, J. Chem. Soc., 1523 (1969).
- I.C. Smith and W.G. Schneider, Can. J. Chem., 39, 1158 (1960); A.R. Katritzky and R.A.Y. Jones, Proc. Chem. Soc., 313 (1960); O. Jandotzky, P. Pappas and N.G. Wade, J. A.C.S., 85, 1657 (1963); etc.
- J.A. Elvidge and L.M. Jackman, J. Chem. Soc., 859 (1961). Anal. Chem., 34, 436 (1962).
- cf. A. Loewenstein and J.D. Roberts, J. A.C.S., 82, 2705 (1960); R.W. Jeft and P.L. Levins,
- L.N. Short and H.W. Thompson, J. Chem. Soc., 168 (1952); E.M. Tanner, Spectrochim. Acta, 11, 9 (1956).
- D.J. Brown and T. Teitel, Aust. J. Chem., 17, 567 (1964).

田辺製薬大政研

小寺裕司

最近、ビタミン B₁ 類は作用の高持続性とチアミンゼに対する選択性及び吸収性に注目して改良されてきた。合成された多くのビタミン B₁ 類は化学構造から、Thiazole ring を有するものと、南環誘導体とに大別され後者はさらに Sulfide 誘導体と disulfide 誘導体に分類される。吾々はこの disulfide 化合物のうち対称的な形をもったものを中心にして、常温付近の温度変化によって生ずる P. m. r. のシグナル変化を追究した。

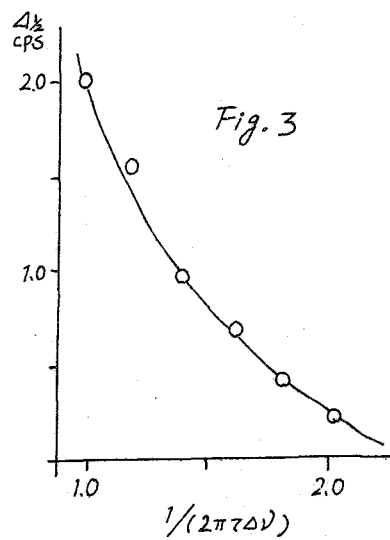
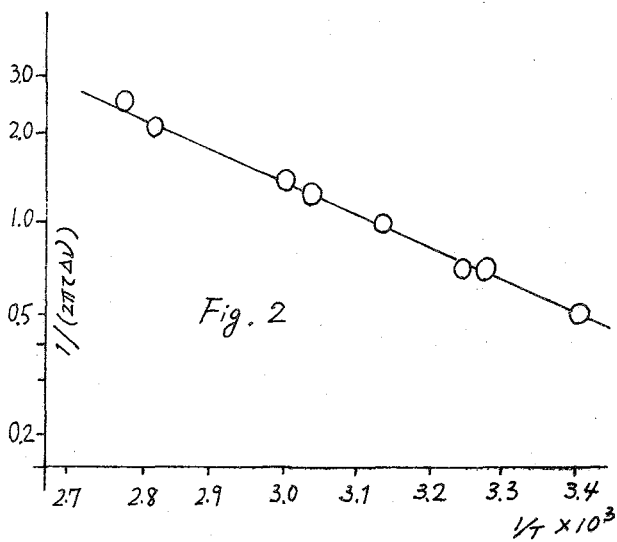
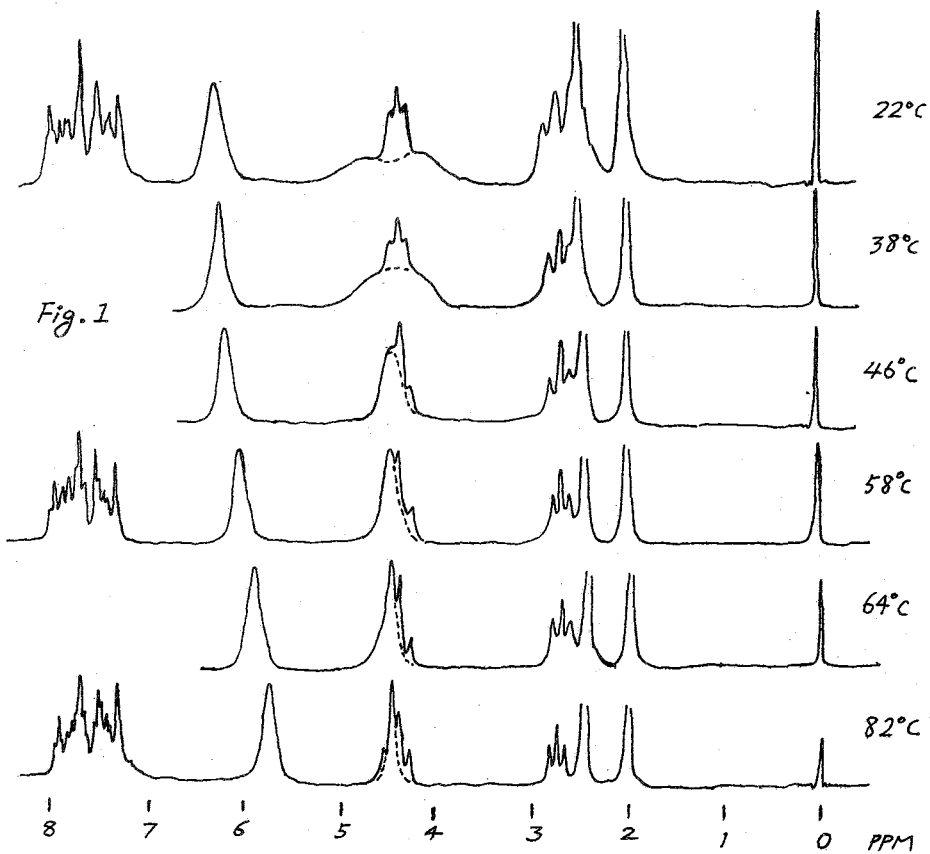
実験に用いた B₁ 群は Fig. 6 に示す 9 種で、市販品を精製または既知の方法で合成されたものである。P. m. r. の測定は日本電子 JNM C60 (60 Mc) を使用し試料温度は 20 ~ 80°C の範囲で変化、試料は TMS 内部標準の CDCl₃ 溶液及び dioxane 内部標準の 1/2 HCl 酸性 D₂O 溶液 (いれは約 15%) とした。

CDCl₃ 中の BTDS は常温にて Fig. 1a に示すスペクトルを与え測定温度上昇により Fig. 1a → 1b の順に変化する。最大の変化は 566 ppm. の -CH₂O- triplet に重っている室温では極めて広巾のシグナルが温度上昇によって次第に巾が狭くなり 90°C 近くで鋭い singlet に変ることである。この吸収は Pyrimidine と N-formyl にはさまれたメチレンに帰属される。また benzoyloxyethyl 基のメチレンも鋭さを増すのが見られる。しかし N-formyl 及び Pyrimidine ring の CH は終始鋭く温度の影響は少い。この CDCl₃ 中の BTDS のピリジン隣接メチレンの温度変化から $2\pi^2\Delta\nu$ を見讀り、Gutowsky¹⁾ の式に基づいて Fig. 2 の如く作図して、Ea と K₀ を求めた。Fig. 2 の直線と実験のメチレン吸収の半値巾との相関曲線 Fig. 3 を用いて D₂O 中の、このメチレン signal の種々の温度における半値巾を実験して $1/(2\pi^2\Delta\nu)$ の推定値を求め、これと温度との関係 (Fig. 4) から 1/2 HCl 酸性 D₂O 溶液中の種々の B₁ 類の Ea と K₀ を比較した。

D₂O 中のシグナル変化は CDCl₃ 中よりも甚小小さいが、尚問題とするメチレンの^{室温}温度における広巾化は、BTDS, TDS, TDMP, BTMP に見られた。一方 Thiazole ring をもったチアミン, TT, (SMT) は室温において鋭く温度上昇によってシグナル巾は変化しなかつた。

この実験結果から disulfide 型 B₁ では Pyrimidine ring と N-formyl にはさまれた -CH₂-結合に南なる回転束縛の存在が判る。原因として、Pyrimidine ring 4-位に置換された NH₂ と N-CHO 向の水素結合が予想されるが、この両グループを持つ SMT においてメチレンの広巾化が全く認められない事から否定される。結論的に、このメチレン結合の回転束縛する原因として disulfide 結合 或は BTMP の様な -S-Cl₂ 基の存在が必要で、さらには Oxyethyl 基の置換基の体積の大きさが束縛を助長する効果をもつと考えられる。(Table I)

一般に disulfide 結合における 2 つの硫黄の sp³ 軌道は normal disulfide では互に 90° の直交配置をとる事が知られている。²⁾ Thiamine disulfide の場合、硫黄原子の sp³ と、硫黄原子に結合する炭素原子の 2p_π 軌道とが同平面上にあるとれば分子の形は Fig. 5 に示すように Pyrimidine ring と他の pair の -CH₂-CH₂O-R 基とは、かなり接近



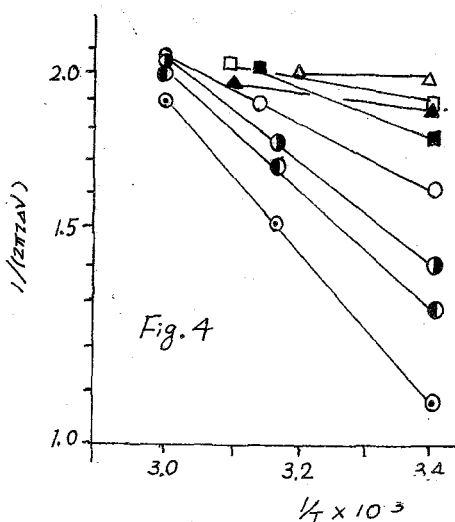


Table I.

	E_a (Kcal/mol)	k_0 (cps)
BTDS	9.60	0.3×10^4 (CDCl ₃)
	7.46	1.9×10^2 (%H ₂ O)
TDMP	5.47	1.02×10^2 "
TDS	5.00	600 "
BTMP	3.33	210 "
TDP	2.13	140 "
OB ^T	2.13	140 "
TT	1.05	120 "
MT	—	— "
T	—	— "

- BTDS (O-Benzoylthiamine disulfide)
- TDMP (Thiamine disulfide monophosphate)
- TDS (Thiamine disulfide)
- BTMP (S-Benzoylthiamine monophosphate)
- TDP (Thiamine diphosphate) & OB^T (O-Benzoylthiamine)
- ▲ MT (S-methylthiamine)
- TT (Thiothiamine)
- △ T (Thiamine)

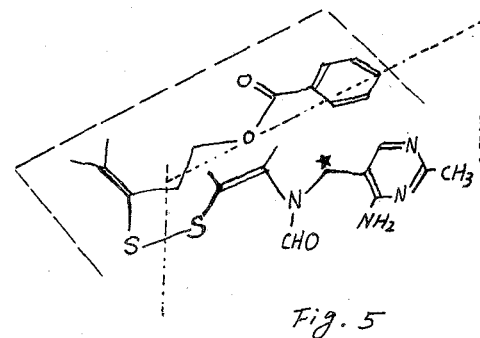
した位置にくる。これら両方のグループが十分に離れた位置にくるためには、=C-S-C=C結合において4つのP軌道はすべて直交するか或はすべてが同一平面に存在せねばならない。

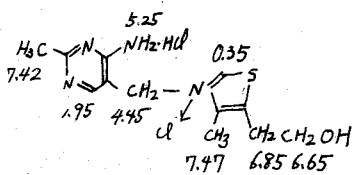
結局、回転束縛の原因は disulfide 型 B₁ の長い鎖どうこの空間的な障害と、中央の-S-S-結合の Conformation との両方にあると考察される。なお加温などの手段によって鎖内の障害を除くことによって、中央の-S-S-結合が活性化されることを予想すると生物学的意味において意味が深い。

測定された B₁ 群の構造式とケミカルシフトを Fig. 6 に示す。

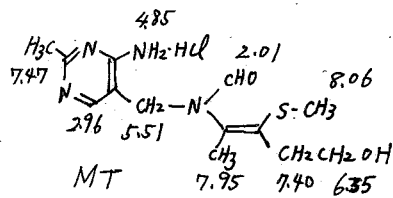
参考文献

- 1) H.S. Gutowsky, C.H. Holm : J.chem. phys., 25, 1228 (1956)
- 2) S.P. McGlyan, J. Nag-Chandhuri, M. Good : J.am.chem. Soc., 84, 9 (1962)

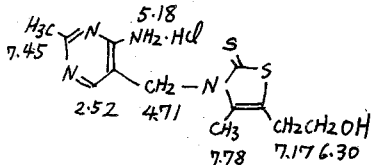




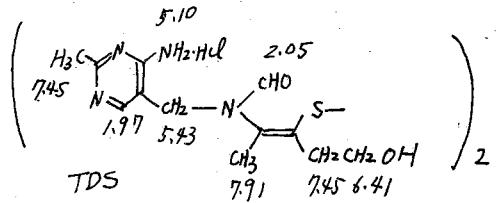
T



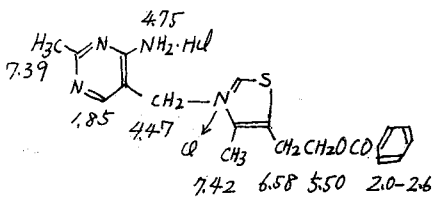
MT



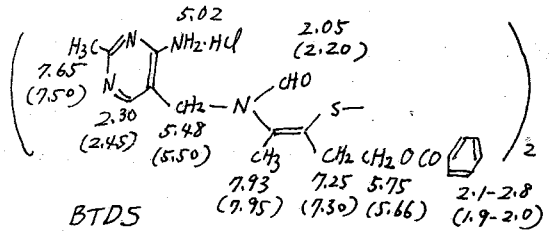
TT



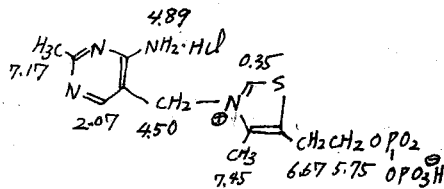
TDS



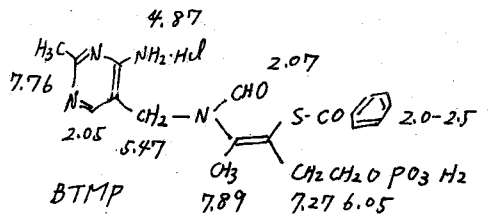
OBT



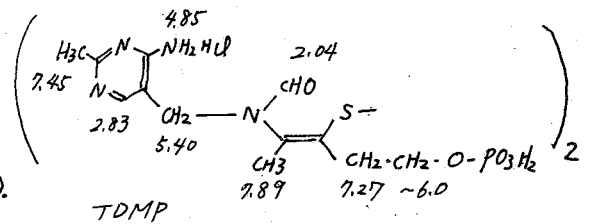
BTDS



TDP



BTMP



TDMP

Fig. 6

chemical shift:

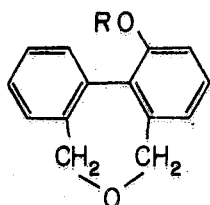
$\frac{1}{2}$ HCl 酸性 D_2O , dioxane 標準

單位: TMS 在 10ppm (dioxane 6.30ppm).

以上。

(東大理) 大木道則・岩村秀(小林理研)西田利昭

1. 緒言 前報(第3回 NMR 討論会, A20)¹⁾において, 著者等は, NMR スペクトルの温度変化から, o, o'-架橋ビフェニルの反転運動が調べられることを報告した。この方法は, 架橋部分をプロトンが不等価性に着目し, 反転速度の増大に伴うケミカルシフトの平均化を解析するところであり, 光学分割された試料の旋光を手掛かりとするこれまでに速度論的方法の限界を辨うこととなった。即ち, 一次速度定数を $1 \sim 10^3 \text{ sec}^{-1}$ の場合には, 光学分割をせずして Arrhenius パラメーターが求まり, この範囲をはずれても, 尤々上限, 下限を決めることはできる。今回は, この方法を使って, 1-オキシ-5,7-ジヒドロジベンズ[C, e]オキセピン(1)およびニコメチルエーテル(II)の反転運動を二, 三の溶媒中で調べ, 興味ある置換基効果を観察したので, これを報告する。



I ; R = H

II ; R = Me

2. 実験 ならびに方法

a) スペクトルの測定 Varian 社 A-60 型スペクトロメーターを使用。i) H_1 は, v.f. field のダイヤル目盛 0.05 mG 以下を用い, 飽和を起したスペクトルをとらぬよう留意した。ii) 一般に, 温度上昇に伴い, 溶媒が膨張するため, 見掛けの濃度が減少し, シグナル強度が減少する。従って, 必要とあれば, recorder level だけ上げて, H_1 は一定に保った。iii) T_2 は, 事實上, 磁場の不均一度で決まるので, シグナルの種類には依存しないはずであり, 従って, TMS または OMe シグナルの幅を, wiggle decay 法²⁾で求めた。iv) 掃引速度は, 通常 1 c.p.s./sec⁻¹ とした。v) 温度の設定は, $\pm 2^\circ\text{C}$ である。

b) 試料 前報で用いた 1-ニトロ-5,7-ジヒドロジベンズ[C, e]オキセピン¹⁾を, アルコール中 Raney ニッケルで接触還元して対応するアミン(m.p. 129°)とし, これをジアソ化, 加水分解して I (m.p. $186 \sim 187^\circ\text{C}$) を合成した。さらに, 硫酸ジメチルでメチル化して II とした。II けれども未知化合物であるので, 構造および純度を, 各種吸収スペクトル, 元素分析で確認した。

c) 方法 本来, AB-quartet を与える 2スピン系のシグナルも, 相互交換速度が或る程度早くなると, singlet となって来る。この際, 相対的ピーク強度は, Alexander の式(57a)(57b)より³⁾; (1)式で与えられた。¹⁾ここで, ν は, 平均寿命 τ の時のピークの高さ, ν_0 は, $\tau \rightarrow 0$ の時のピークの高さであ

る。また、 δ および J は、AB 系の

$(\frac{\nu}{\nu_0})_{peak}$

$$= 1 - \frac{2T_2\delta^2\tau + (T_2^2\delta^4 + \delta^2)\tau^2}{4 + 4(\frac{1}{T_2} + T_2\delta^2)\tau + \{(\frac{1}{T_2} + T_2\delta^2)^2 + J^2\}\tau^2}$$

(1)

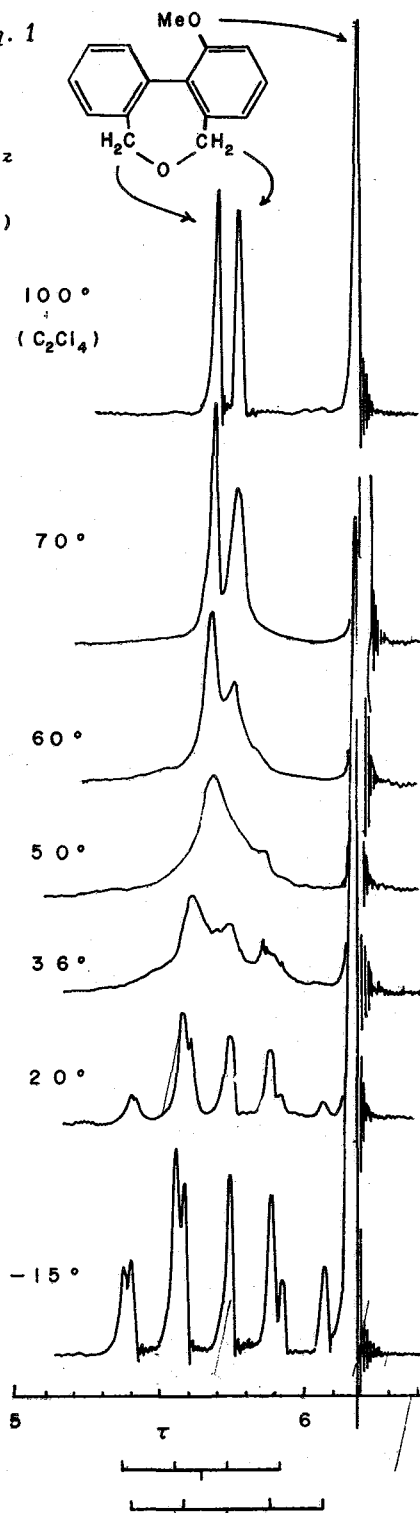
ケミカルシフトおよびスピン-スピンカップリング定数を、 cps 単位であらわしたものである。さらに、 $1/T_2 = 0$ と仮定すると、 $(\frac{\partial^2 \nu}{\partial \delta^2})_{\delta=0} = 0$ と置くことにより、AB-quartet の coalescence point では、(2) 式が成立する。⁴⁾

$$T_c = \frac{\sqrt{2}}{\pi\sqrt{\delta^2 + 6J^2}} \quad (2)$$

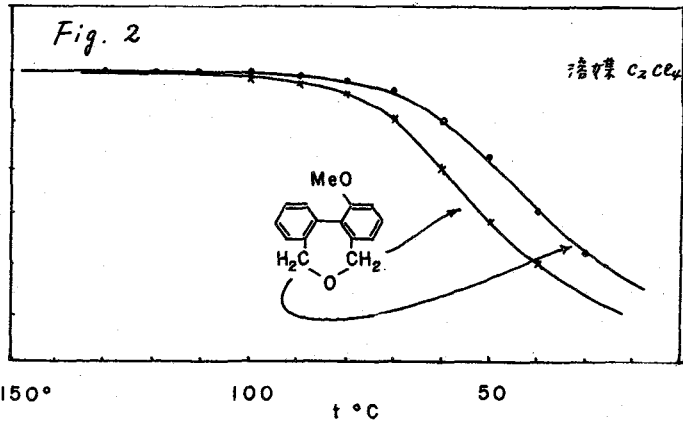
3. 結果ならびに考察

II の CDCE₃ 溶液は、Fig. 1 に示す様な顕著な温度変化を呈する。-15°C のスペクトルは、2組の AB-quartet から成るが、i) $\tau_A + \tau_B/2$ に対する MeO グループの置換基効果、ならびに ii) δ_{AB} に対する環電流効果の違い、に着目して、同様にシフトの異常を行うことが出来る。温度の上昇に伴い、8本のシフトルは、鋭さを失い、低磁場側の AB-quartet ($\delta_{AB} = 19.3$; $J_{AB} = 11.2 \text{ cps}$) は約 40°C に、高磁場側の AB-quartet ($\delta_{AB} = 27.4$; $J_{AB} = 11.2 \text{ cps}$) は 50°C 前後に coalescence point を持つ。両シフトルに重なり合いがあるため、そうでもなくとも決め難い T_c を $\pm 5^\circ\text{C}$ の精度で決めることは不可能に近い。従って、(2) 式の使用は、参考値に止める。50°C 以上では、それぞれが 4 レンファートンシフトルに singlet となり、以後、温度の上昇に伴い鋭さを増す。近傍にある O-Me への強度を標準にして、各温度に於ける ν を且盛ると、Fig. 2 を得る。これから、(1)

Fig. 1



式を使って、各温度
におけずてを求め
るには、Fig. 3の
様な計算図表を作
っておくと便利で
ある。T₂の測定に
おける0.5 sec.の
誤差が、温度の測
定における±2°C
に相当する。



得られた値を、(3)式で処理すると、Fig.

4の直線関係を得る。両メチレンプロトンシグナルから得られた互いに独立なパラメータ (OFP および XFP で区別) が同一直線に乗る。この可配から、反転の活性化エネルギー E が、截片より log A が求まる。結果を、表 I に要約した。ケミカルシフトには、数 cps にある溶媒効果は観察されたが、J_{AB} および反転運動の Arrhenius パラメータには、有意な溶媒効果は認められなかった。

I の CDCl₃ 溶液 (C = 0.11 mole/l) にも、メチレンプロトンに属する限り、II と同様。スペクトルを子え、低磁場側の AB-quartet (δ_{AB} = 19.1; J_{AB} = 11.0 cps) は約 38°C に、高磁場側のシグナル (δ_{AB} = 27.4; J_{AB} = 11.2 cps) は 50°C 前後に coalescence point を持つ。II と同様の手順で E を求めると、両

Fig. 3 II の C₂Cl₄ 溶液の低磁場側の CH₂ シグナル用の計算図表

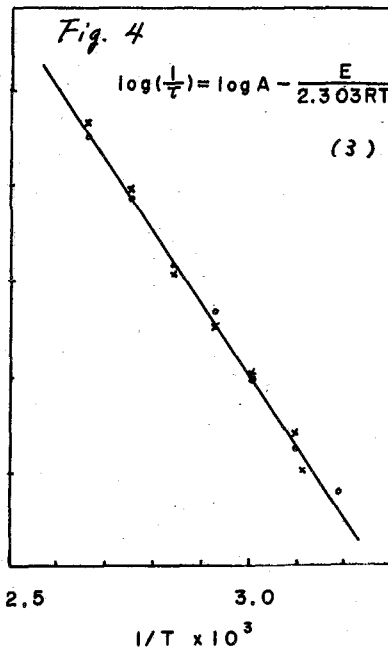
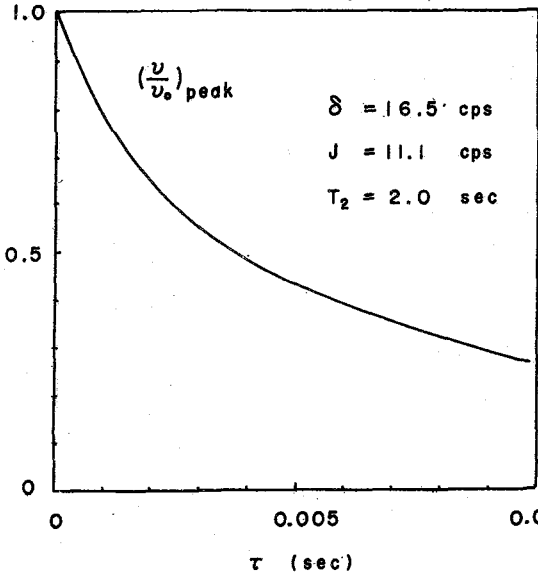


表 I: II のスペクトルから n' に Arrhenius パラメータ = ? =

溶媒	$\frac{E_A + E_B}{2}$	δ_{AB}	J_{AB}	T_c	$\frac{E_A' + E_B'}{2}$	$\delta_{A'B'}$	$J_{A'B'}$	T_c'	E	$\log A$
C_2Cl_4	5.83	23.8	11.2	50	5.77	16.5	11.1	40	18.8 ± 0.7	14.7 ± 0.4
$CDCl_3$	5.74	27.4	11.2	50	5.66	19.3	11.2	40	19.0 ± 0.8	14.8 ± 0.6
Me_2SO	5.86	27.2	11.2	52	5.77	19.3	11.2	45	19.3 ± 1.0	14.8 ± 0.9

T_c は $^\circ C$, δ_{AB}, J_{AB} は cps 単位, T_c は $^\circ C$, E は kcal/mole である

表 II: I のスペクトルから n' に Arrhenius パラメータ = ? =

溶媒	$\frac{E_A + E_B}{2}$	δ_{AB}	J_{AB}	T_c	$\frac{E_A' + E_B'}{2}$	$\delta_{A'B'}$	$J_{A'B'}$	T_c'	E	$\log A$
$CDCl_3$ i)	5.73	27.4	11.2	50	5.64	19.1	11.0	38	18.8 ± 1.0	14.8 ± 0.9
ii)	5.73	27.2	11.2	55	5.64	19.2	11.0	45	—	—
Me_2SO	5.87	27.3	11.2	25	5.76	19.3	11.1	15	17.3 ± 0.7	14.5 ± 0.5

i) 0.11 mole/c ii) 0.028 mole/c

値は一致を見る。しかしながら、濃度を $1/4$ に希釈すると、 T_c がそれぞれ 45° , 55° により、 E の増大を示唆するが、濃度が薄いため δ_{AB} 比が小さく、これを n' の方法で Arrhenius パラメータ = ? = を得るまでには至ってはいない。無限希釈に外挿すると、恐らく $E \geq 19$ kcal/mole となるものと推定された。

I の場合、溶媒をジメチルスルホキシド (触媒を下付すために、アセトンに 5% 添加) に変えると、 T_c は $20^\circ C$ 前後にまで低下し、明らかに E の減少が判る。解析の結果得られたパラメータ = ? = を、表 II に要約した。即ち、I の場合には、ii と異なり、 E に溶媒効果の観測された。

この効果には、ii とは異なる原因が考えられるが、讀者等は、次の様に推論した。I の自由分子においては、比較的強い分子内 $O-H \cdots \pi$ 相互作用があることが、非外スペクトルの研究から知られている。⁵⁾ 従って、I の自由分子の基態状態は、この相互作用のエネルギー ($-AH \approx 2$ kcal/mole) 分だけ、安定化を受けている。この相互作用が強まれば、水酸基と π -電子雲の幾何学的配置に強く依存し、2個のベンゼン環が平行になると思われる反転の活性化状態では、分子内相互作用は起り得ない。ジメチルスルホキシドの様な強いプロトン受容体があると、水酸基は、 $O-H \cdots O$ 型水素結合に食われ、基態状態における $O-H \cdots \pi$ 相互作用による安定化が消失し、その結果、活性化エネルギーが、強い相互作用のエネルギー分だけ減少するはずである。クロロホルム中の I の自由分子の E は 19 kcal/mole と仮定すると、 Me_2SO 中における E の差は 1.7 kcal/mole となり、非外スペクトルから得られてはいる値と満足な一致を見る。

4. 引用文献

- 1) M. Ōki, H. Iwamura, N. Hayakawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 1542 (1963);
idem, *ibid.*, 37, in press.
- 2) B. A. Jacobsen, R. K. Wangness, Phys. Revs., 73, 942 (1948);
G. V. D. Tiers, J. Phys. Chem., 65, 1916 (1961).
- 3) S. Alexander, J. Chem. Phys., 37, 967 (1962).
- 4) R. J. Kurland, M. B. Rubin, W. B. Wise, *ibid.*, 40, 2426 (1964).
- 5) M. Ōki, H. Iwamura, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1395 (1961); 日本. 染料.
日化, 第16年卷, 1963年4月

ナフタリン環は必ずしも可能性も少なく、そのペリ位置における立体障害は相当大きいと考えられる。このような立体障害のために、ペリ位置の置換基の内部回転が阻止される可能性が予想されるが、われわれはこの問題の解明に高分解能核磁気共鳴を用いてみた。

ペリ位置の置換基としてアミノ基を選んだとすれば、たとえその回転が阻害されて、アミノ基の面がナフタリン面に直角に保たれたとしても、核磁気共鳴ではアミノ基の2箇のプロトンは等価であり、アミノ基が自由回転している場合との区別はつかない。ニトロ基の場合には、ニトロ基の面がナフタリン面とある角度傾いているといわれているが、 O^{17} の共鳴では吸収線の幅が広いせいもあって、その非等価性を確認することはできなかった。

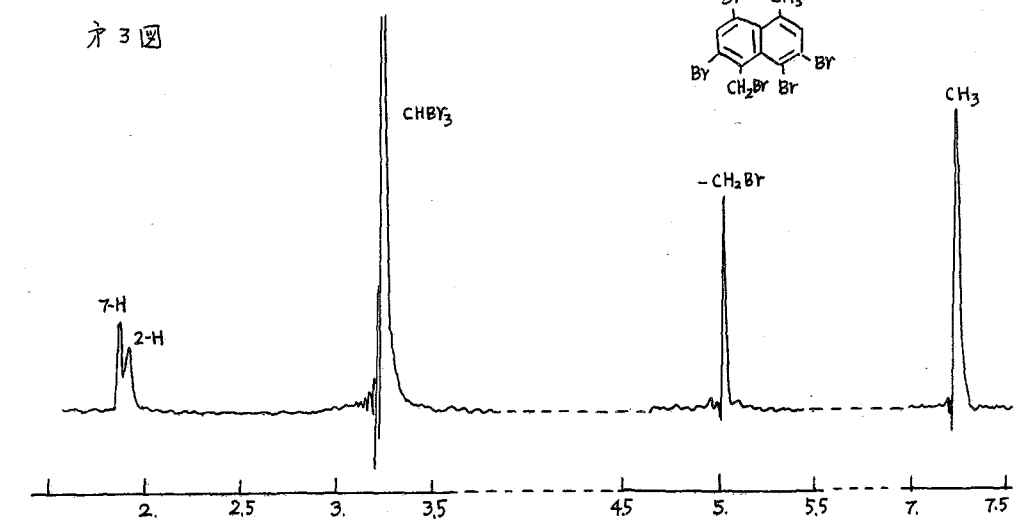
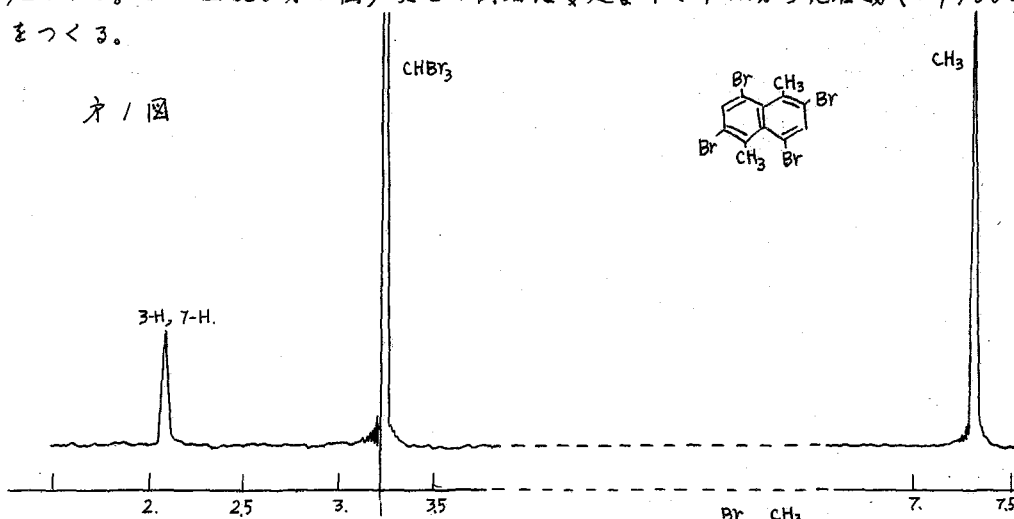
ペリ位置の置換基がメチル基の場合には、もしその回転が完全に阻止されておれば、メチル基は2箇の等価なプロトンと、それに非等価な1箇のプロトンを持つことになり、そのスペクトルは AB_2 型になることが期待される。前報では1-メチル-8-ブロモナフタリンのメチル基の共鳴について報告したが、メチル吸収の示した微細構造は AB_2 型から予期されるものよりは複雑で、環プロトンとのcouplingがあることを示していた。この点をスペクトルの解析のみで解明することは、環プロトンのスペクトルが ABC 型の2つの重なりであるために困難でもあり、また重共鳴による実験もうまくゆかなかつたので、環プロトンをさらに置換して、そのスペクトルを単純化することを試みた。

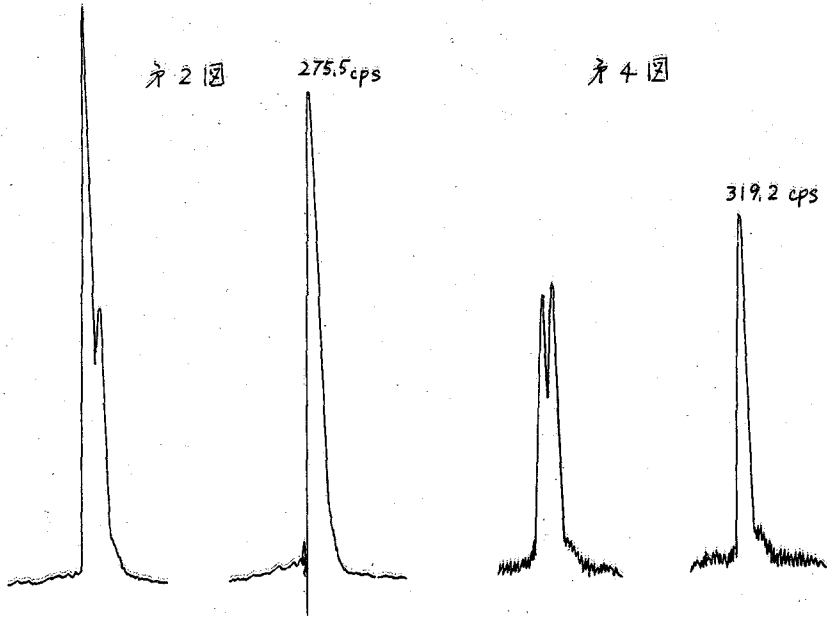
1,5-ジメチル-4,8-ジブロモナフタリンなら環プロトンのスペクトルは AB 型で簡単になると考えたが、その合成が不首尾に終わったので、1,5-ジメチルナフタリンのテトラブロム化を試みた。その結果、種々の組成のもの混合物が得られたが、その中で融点 $204^{\circ}C$ のものは元素分析によつてテトラブロム体であることが確認された。また、そのスペクトル(第1図)には1本のメチル線と1本の環プロトン線のみが見られ、4箇のブロムが2箇の環に対称的に入ったことがわかる。対称的に入るとすれば3通りの可能性があるが、単純 $LCAO$ による計算によれば、2,4,6,8に入る可能性が最も大きく、3,4,7,8に入る可能性がこれに次ぐが、2,3,6,7に入る可能性はきわめて少ないと思われる。この化合物が前者のいずれであるかを決めるために、次のような重共鳴の実験を行なった。

1,5-ジメチルナフタリン(第2図)のメチル基は環プロトンとの相互作用によつて微細構造を示すが、オルト位のプロトンを強く照射しながら、メチル線を観測すると、その微細構造は消失する。これはオルト位のプロトンとの相互作用が観測にかかるくらいに大きいことを示すものと考えられる。ところが上記の化合物のメチル線にはそのような微細構造はなく、オルト位がブロムでふさがれていることがわかる。したがって、これは1,5-ジメチル-2,4,6,8-テトラブロモナフタリン

であると考えられ、ペリ位にブロムが入っているという点で所期の目的にかなうものである。そのメチル線が上述のように単一線であり、0.5 cps程度の分解能ではなんらの微細構造が観測されぬことは、メチル基が比較的自由に回転しているためと考えられる。相当立体障害が大きい位置と考えられるにもかかわらず、メチル基が自由を維持しうるのは、メチルとブロムが互に遠ざかるように結合角が正常な値から相当ずれているからであろう。この実を確かめるために、メチル基とほぼ同じ大きさのブロムを持つ、1,4,5,8-テトラブロモナフタリン結晶についてX線回折を行なうことを考えている。また比較的自由とはいえ、相当な障害を受けているはずであるから、1-メチル-8-ブロモナフタリンのメチル線を融媒の低い溶媒中で低温で観測する予定である。

尚上記のテトラブロム体 (mp 204°C) 以外に融点190°Cのものを得たが、このものは1-メチル-5-ブロモメチル-3,4,6,8-テトラブロモナフタレンと推定される。(オ3図及びオ4図) 又この両者は安定な1:1の分子化合物 (mp 168°C) をつくる。





武田研, オハイオ大

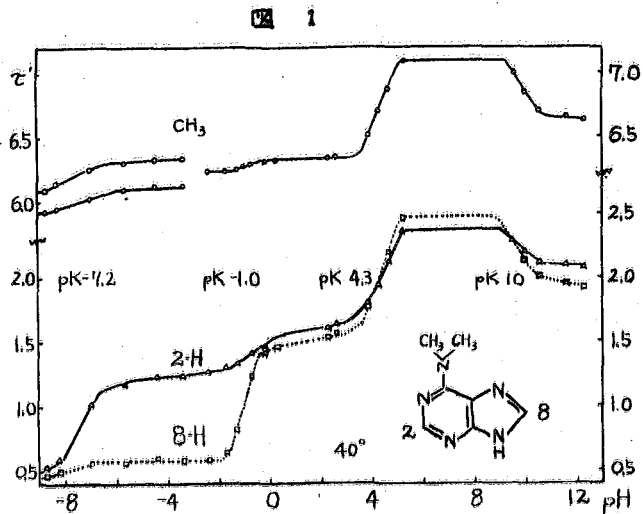
朝日 豊, G. Fraenkel

二つの分子種 A, B が化学交換しておりその寿命が $n\text{ m r}$ の緩和時間と同程度であれば、 $n\text{ m r}$ スペクトルからそれらの寿命を見積ることができる。従来 dimethylformamide, dimethylacetamide, methyl formate, dimethylnitrosamine などのメチル共鳴線について研究されている。一方含窒素環状化合物に置換されたアルキルアミノ基は、環内窒素にプロトン付加した場合環との結合が二重結合性を帯び回転障害が起きるのでアルキル共鳴線が分裂する可能性がある。そこで数種の化合物について検討した結果 6-dimethylaminopurine, 6-furfurylmethylaminopurine, 2-methyl-4-methylamino-6-chloropyrimidine などのメチルアミノ基が強酸中で 2 本の共鳴線を与えることを知った。その間隔は酸の濃度が高いほど、温度が低いほど大きく、2 種の異性体間の交換反応は環内窒素へのプロトン着脱速度に左右されることがわかった。6-methylaminopurine, 2-methyl-4-methylamino-5-hydroxymethylpyrimidine, 2-dimethylaminopyridine などのメチルアミノ基では上述のような現象が認められなかつた。なお、これら化合物の解離体の構造および pK を $n\text{ m r}$ 、紫外外部吸収スペクトルおよびアルカリ滴定法で究明した。

実験 $n\text{ m r}$ は Varian A60 および HR60 で測定された。多くは常温用プローブが用いられ、一部には温度調節装置が用いられた。内部基準としてアセトン、ジオキサン、外部基準として TMS の四塩化炭素溶液を用いた。6-dimethylaminopurine および 6-methylaminopurine は California Biochemical 社製、他の大部分は武田研で合成された標品である。

6-Dimethylaminopurine

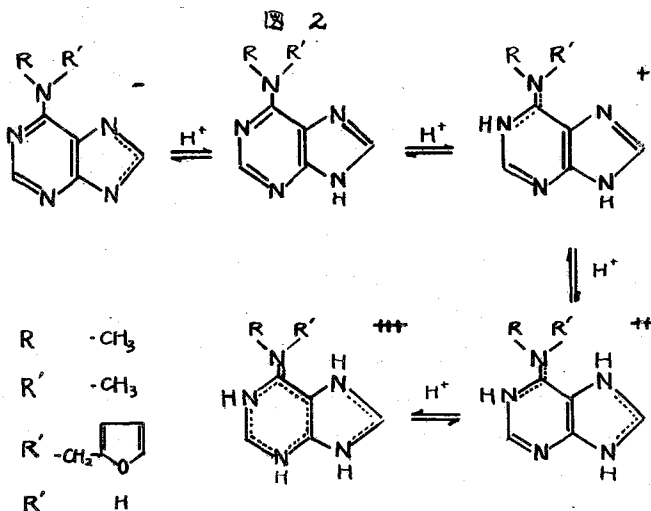
化学シフトと酸度関数との関係： 水溶液の pH を水酸化ナトリウム、塩酸または硫酸で変えて $n\text{ m r}$ を測定した結果図 1 のような関係がみられた。変曲点における pH または酸度関数 H_0 から pK は 10, 4.3, -1 および -7.2 と見積られた。これらの値は吸光度法または滴定法による値に一致する。 pK 10 は、imidazole 部 NH の酸性を示す。プロトン付加の位置は共鳴による安定化を考慮すると 1-N, 7-N, 3-N の順と考えられる。このことは解離による化学シフトの変化



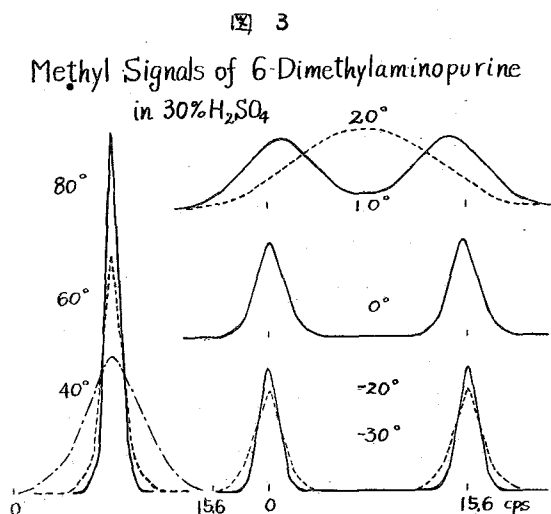
からも支持される。2, 6-diaminopurine の 8 位のプロトンの化学シフトは、第 1 プロトン付加 (pK 5.0) によつて 0.25ppm, 第 2 プロトン付加 (pK 0.6) によつて 0.98 ppm 低磁場にシフトする。6-dimethylaminopurine の 2 または 8-H の化学シフトは第 2 プロトン付加によつて 0.38 および 0.99 ppm 低磁場にシフトする。そこでシフトの大きい方が 8-H に相当し、第 2 プロトン付加は 7-N に起こると考えうる。2-H のシフトは第 1 および第 3 プロトン付加によつて大きく変化するので、これらのプロトン付加は 1-N および 3-N に起こると考えられる。(図 2)

N-メチルの化学シフトは 1-N へのプロトン付加によつて最も大きくシフトする。

強酸性における N-メチル共鳴線の分裂: N-メチル共鳴線は常温 pH 12.3~5.6 で鋭い 1 本線であるが硫酸の濃度を増すと巾広くなりついには 2 本に分裂する。この現象は二つの分子種間の速い交換を想起させる。6-dimethylaminopurine の 1-N にプロトン付加が起こるとメソメリックイオンとなりジメチルアミノ基は 2 重結合性をもつて環に結合しその回転が阻害される。そこで二つのメチルは異なつた環境に置かれ異なつた化学シフトを示すことになる。酸度が低いほど遊離塩基の濃度が高くプロトン着脱反応が速くなるので、二つのメチルは平均化された環境に置かれ区別されなくなると思われる。



硫酸水溶液の水の代わりにアセトン, ジオキサン, アセトニトリルまたは三フツ化酢酸などを用いても N-メチル共鳴線の形が同様に变化する。したがつて硫酸中の水はプロトン着脱反応に本質的な影響を与えとは思えない。三フツ化酢酸と重水混合物中では酸濃度を増すにつれて共鳴線の巾が 16 cps まで増すが分裂は認められなかつた。50% 硫酸中で試料の濃度を 0.81~0.2 M に変えてもメチル共鳴線の形はほとんど変ら



ないので、塩基とプロトン付加体との間のプロトン交換反応はあまり大きな寄与をしていないと考えられる。

メチル共鳴線の温度変化： 30% 硫酸中で温度を変えて測定したメチル共鳴線は図5に示される。他の溶液中でも同じ傾向が認められる。いま2本の共鳴線の間隔を δ (cps)、化学交換のない場合の間隔を δ_0 とすれば交換反応の半減期 τ は(1)式で示されるといわれている。

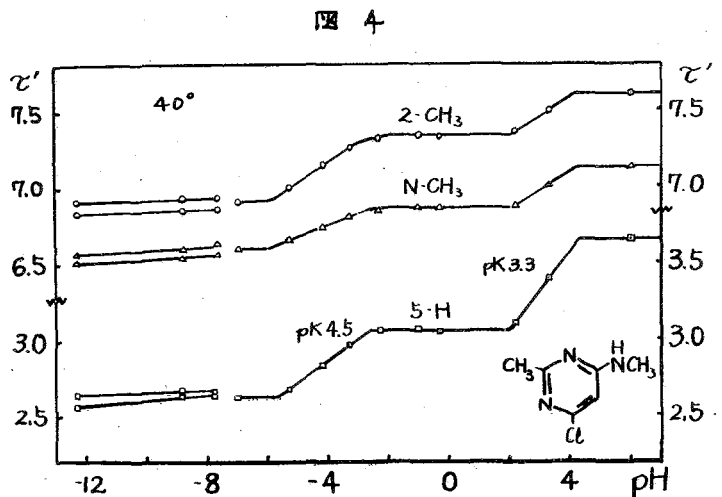
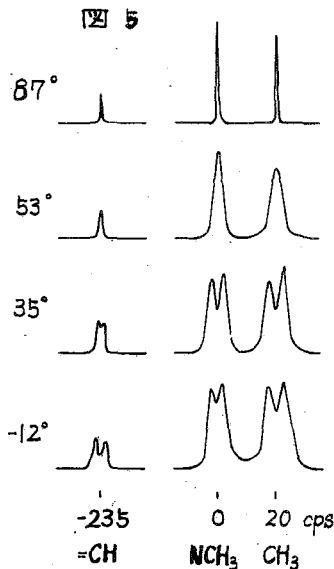
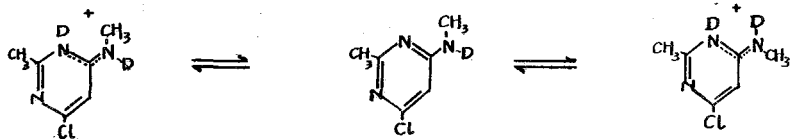
$$\tau = 1 / [\sqrt{2\pi} (\delta_0^2 - \delta^2)^{1/2}] \quad (1)$$

一次反応の速度定数 k は $0.693/\tau$ で与えられるから、これらの式で k を求め $\log k$ と $1/T$ との関係から活性化エネルギーを求めると1.3 K cal となった。

2-Methyl-4-methylamino-6-chloropyrimidine

化学シフトと酸度との関係： 重硫酸または塩酸の重水溶液中で2およびNメチル、5-Hの共鳴線が得られる。2-メチルと5-HとはJ 0.4 cpsの分裂を示しNメチルより巾広く見える。化学シフトとpHとの関係は図4に示され、pKは3.3および4.5で吸光度法による値に一致する。第1プロトン付加は3-Nに起こると考えられ、その場合メチルアミノ基の回転障害が予想される。室温で80%以上の重硫酸溶液中ではそれぞれの共鳴線が2本ずつに分かれる。三フツ化酢酸または80%硫酸中ではNメチルがNHとのスピンの結合によつてさらに2本ずつに分裂する。

化学シフトの温度変化： 80%重硫酸中で温度を変えてnmrを測定した。(図5)低温で明らかに2本線が得られるが87°では鋭い1本線になる。この変化は可逆的で試料の分解によるとは考えられない。



その他の同族体

2-Dimethylaminopyridine: 0~80% 重硫酸中で鋭い1本のメチル共鳴線を与える。80%以上では粘度の上昇につれてその巾を増すが2本に分裂することはない。化学シフトおよび吸光度のpHによる変化からpK 7.0および-8を得る。前者は環内N、後者はアミノNの共役酸の強さを示す。(表1)

6-Methylaminopurine: 化学シフトと酸度との関係、吸光度法によるpK値は6-dimethylaminopurineのそれに類似する。N-メチルは、NHとのスピンの結合による分裂を示すが、化学シフトによつて2本になることはなかつた。

6-Furfurylmethylaminopurine: 強酸中でN-メチルおよびメチレンが2本ずつに分裂したり巾広くなつたりする。すなわち6-dimethylaminopurineと同様プロトン付加体では回転障害があることがわかる。(図6)

2-methyl-4-methylamino-5-hydroxymethylpyrimidine: このN-メチルはNHとのスピンの結合による分裂以外には回転障害などによる分裂を与えなかつた。このように含窒素環状化合物に置換されたメチルアミノ基でもその回転障害がnmrで観察される場合とされない場合がある。後者の場合は回転障害があつても二つの分子種の化学シフトがごく小さい場合か、プロトン付加反応速度が大きく交換が速く平均化される場合であろう。

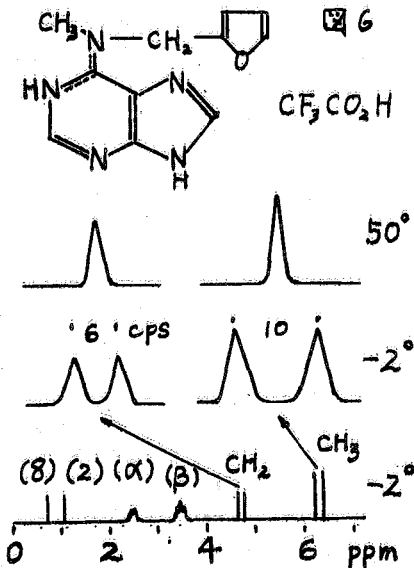


表 1

pK	λ_{max}	ϵ_{max} $\cdot 10^4$	τ_{CH_3}	τ_{CH}
	244.5	1.36	6.97	3.38
	308	0.25		1.91
7.0				
	241.5	1.25	6.76	3.21
	318	0.61		1.90
-7.7				
	253	0.59	6.45	2.28
	257	0.62		1.24
	263	0.43		

東京工業試験所

山本 修

トリメチルアルミニウム二量体



の terminal Me 基と bridge Me 基との間には、常温におりて速り交換が行われておることは、NMR スペクトルから明らかとされておる。Muller と Pritchard によれば、この交換過程の活性化エネルギーは 6~14 Kcal/mol. であり、交換の機構は実質的に分子内で起るものとされておる。Muller らはトリメチルアルミニウムのシクロペンタン溶液についてこの研究を行なったのであり、その結果も簡単に報告されておるが、活性化エネルギーの値も十分に正確であるとはいえない。この過程をさらに詳しく研究し、さらに多くの情報を得ようとするには、十分な精度をもつて、また溶媒を変えて研究を行なうことが望ましい。

本報においてはトリメチルアルミニウムのシクロペンタン並のトルエン溶液について常温から -80°C に亘り NMR スペクトルの測定を行ない、交換過程の活性化エネルギーを各溶液について見出した。またこの点に関連し、交換速度が速い交換と遅い交換との中間の値をとる場合、それぞれの site の間を異なると population をもって交換して居るスピンの数に於いて得られる NMR スペクトルの幅から、交換の活性化エネルギーを算出する方法を見出した。

活性化エネルギーの計算

Gutowsky と Holm²⁾ は NMR スペクトルの shape function から、2 site の site A および B の間で交換して居るプロトンの交換過程の速度定数を算出する方法を見出して居る。Gutowsky らによればこのような場合の全磁化の虚数部は次式によつて与えられる。

$$v = \frac{\omega_1 M_0 [(1 + \frac{1}{T_2}) P + QR]}{P^2 + R^2} \tag{1}$$

$$P = \tau [(1/T_2) - (\Delta\omega)^2 + (\delta\omega/2)^2] + 1/T_2$$

$$Q = \tau [\Delta\omega - (\delta\omega/2)(P_A - P_B)]$$

$$R = \Delta\omega [1 + (\tau/T_2)] + (\delta\omega/2)(P_A - P_B)$$

$$\tau = \frac{\tau_A \tau_B}{\tau_A + \tau_B}$$

この $\Delta\omega$ はかけ電磁波の周波数と 2 site の共鳴成分の中心における周波数との差、 T_2 は緩和時間、 P_A および P_B は site A および B における population、 τ_A および τ_B は site A および B におけるプロトンの life time、 $\delta\omega$ は交換のない場合の 2 site の成分スペクトルの間隔である。

Gutowsky らは (1) 式から $P_A = P_B = 1/2$ の場合に於いてこれを計算し、その結果

この公式アミドの交換過程について応用(2)。この場合 $1/2$ が $\delta\omega$ に比べて十分小さい時には、(1)式は特に簡単な結果を示し、2IDの成分シグナルが丁度 collapse する臨界点においては $\tau\delta\omega = \sqrt{2}$ の関係が成立することを知ることが出来る。一般の場合、 $P_A \neq P_B$ であって、この時には(1)式は複雑な結果を示すから、交換速度が非常に速い場合と非常に遅い場合についてこの文献に報告されてゐる。

現在のトリメチルアルミニウムの場合は bridge Me と terminal Me の population の比は 1:2 であるから、この交換過程の活性化エネルギーを一算出するためには、もっと一般的な方法を考へなければならぬ。

今簡単なため交換の中間状態においては $\tau \gg \tau_c$ と仮定すれば、 $1/2$ を代入し、(1)式から次の式を得る。

$$v = \frac{-4\omega_1 M_0 \tau (\delta\omega/2)^2 P_A P_B}{\{\delta\omega + (\delta\omega/2)(P_A - P_B)\}^2 + \tau^2 (\delta\omega - \delta\omega/2)^2 (\delta\omega + \delta\omega/2)^2}$$

ここで $x = \delta\omega / (\delta\omega/2)$, $y = \tau (\delta\omega/2)$, $N = -4\omega_1 M_0 / (\delta\omega/2)$ と置けば、

$$v = \frac{4 P_A P_B}{(x + P_A - P_B)^2 + y^2 (x-1)^2 (x+1)^2} \quad (2)$$

2IDの成分シグナルの位置と、その τ に因する依存性は、(2)式で x について微分して得られる3次方程式を解けば得られる。

$$2y^2 x^3 + (1 - 2y^2)x + P_A - P_B = 0 \quad (3)$$

$P_A \neq P_B$ の場合には、(3)式は $x=0$ において必ずしも最大又は最小値を示さない。(3)式が 1組の実の解を有する場合には、(2)式で表わされる吸収曲線はテラ型になり、丁度2IDの成分シグナルが collapse した状態に相当する。これに対する τ の値は次式で満足する $t = \tau^2 \delta\omega^2 = (4\pi^2 \tau^2 (V_A - V_B)^2)$ から得られる。

$$t^3 - 6t^2 + \{12 - (P_A - P_B)\}t - 8 = 0 \quad (4)$$

いくつかの P_A/P_B の値に対し、(4)式から計算された $\tau\delta\omega = 2\pi \tau |V_A - V_B|$ の値を表1表に掲げる。また $P_A = P_B = 1/2$ の場合に、(2)式から計算された吸収曲線の形と、いくつかの $\tau\delta\omega$ に対してプロットした曲線を表1図に示す。 τ が遅くなるにつれて2IDの成分シグナルの次序が逆になり、先に collapse し、次に collapse した一方のシグナルの次序が逆になる(逆の順序)となる(逆の順序)となる(逆の順序)となる。

中間的な速度で交換が起つてくる場合に、 τ を十分に精度で得るためには、(2)式及び(3)式を利用してシグナルの線幅から求めることが一番良い。しかし線幅と $\tau\delta\omega$ の間の関係とあらわな解析的形では表わすことは困難であるから、線幅の測定値からグラフにより、あるいは数値計算の方法によって τ を求めることを希望する。種々の P_A/P_B の値に対し $\tau\delta\omega$ と線幅 $\Delta\nu_{1/2}$ の間の関係を示すグラフを表1図に示す。本報においてはこのグラフを用い、種々の温度におけるシグナルの線幅から τ を求め、これによってトリメチルアルミニウム二量体の交換過程の活性化エネルギーを求めた。

表1 表 210 の成分シフトの collapse 起こる臨界値

P_A/P_B	$2\pi\tau v_A - v_B $
1/1	1.4142 ($=\sqrt{2}$)
1/2	2.0869
1/3	2.3008
1/4	2.4175

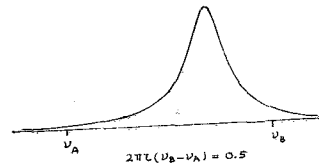
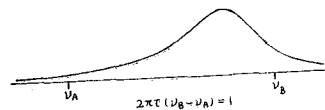
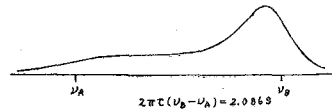
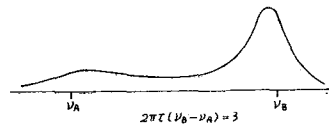
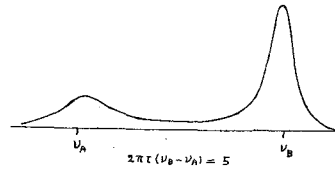
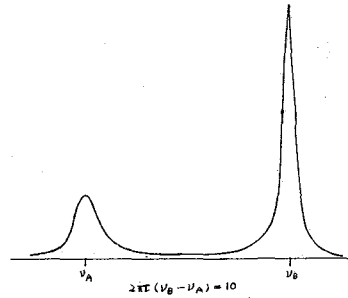


表2 結果の総括

溶媒 エトハノール トルエン
 -80°C にあつた
 210 の成分シフト 69.8 cps 37.2 cps
 の間隔

シフトの collapse 起こる温度
 -36.5°C -51.5°C

臨界点にあつた
 線幅

実測値 22.7% 13.8%
 計算値 23.1% 12.5%

活性化エネルギー
 (kcal/mol.) 7.3 ± 1.2 9.2 ± 1.5

表1 表 $P_A/P_B = 1/2$ の理論吸収曲線

結果と考察

マイクロペンタンおよびトルエンの両溶液若、常温における一本のシフトシグナルは、温度が下ると共に次第にプロートになり、遂に290%成分シグナルに分離する。途中の経過は両溶液共が図に示す理論スペクトルと全く同様であり、臨界点におけるテラス形の吸収曲線も実際に観測された。結果を又々表2に示す。表2表において臨界点における線幅の計算値は、 $2\pi(\nu_B - \nu_A) = 2.0869 \times 10^8$ 、表2のグラフから逆に求められた線幅であり、実測値と良好一致を示している。

マイクロペンタンおよびトルエンの両溶液に対し、上記の方法で計算し、これを ν_A に対して目盛ったグラフを表3図に示す。このグラフの直線の傾斜から常法により求められたトリメチルアルミニウムのメチル基の交換過程の活性化エネルギーは、マイクロペンタンおよびトルエンの両溶液に対しそれぞれ 7.3 ± 1.2 および 9.2 ± 1.5 Kcal/mol. である。なおこの誤差範囲は因帰分析によつて求めた。両溶液に対する活性化エネルギーの差は僅かではあるが、実験誤差によるものと考へ難い。しかしこの差が僅かであることは、一方では両溶液における交換の機構がほとんど大差なくともあることを示している。Mullerらの提出した分子内交換の機構が恐らくは主要な役割を占めていたものと考へられる。

交換がほとんど停止した場合のス成分シグナルの分離は、両溶液ともかなり異つており、これは明らかにトルエンの溶媒効果に基づくものである。簡単に比較実験をすれば、トルエンによる溶媒効果が各々方は terminal Me基に比し bridge Me基の方が著しいことが判明した。これに対する説明、およびこのことと関連して活性化エネルギーの差の説明を行うために、簡単なモデルを考へておけるが、なお検討中である。

文献

- 1) N. Muller & D. E. Pritchard, J.A.C.S. 82, 240(1960).
- 2) H.S. Gutowsky & C.H. Holm, J. Chem. Phys. 25, 1228(1956).
- 3) H.S. Gutowsky & A. Saika, J. Chem. Phys. 21, 1688(1953)

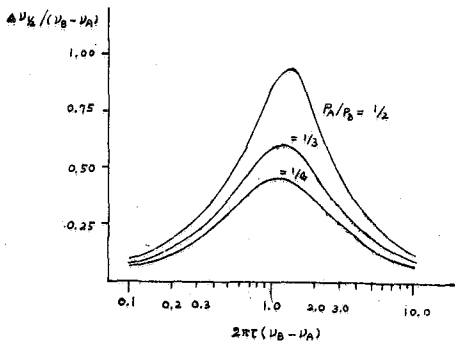


表2 図 線幅と ν_A の関係

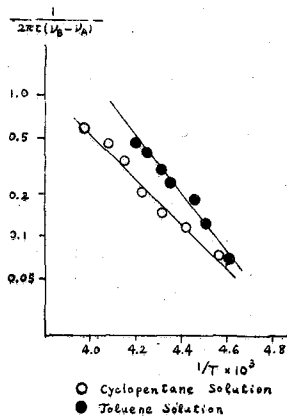


表3 図 ν_A の温度依存性

東北大理 ° 恒次文介, 伊東 赫

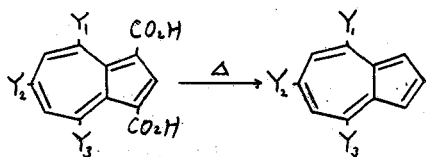
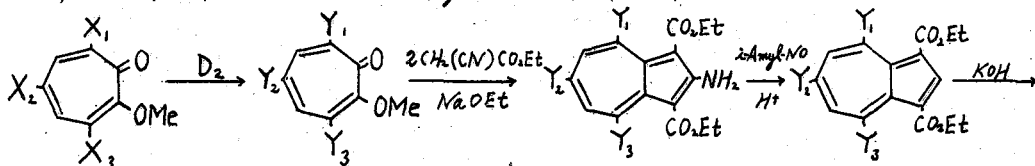
Azulene は非ベンゼン系芳香族化合物の典型的な例として、今迄に種々理論的計算¹⁾がなされており、又紫外²⁾、赤外³⁾、蛍光⁴⁾スペクトル、双極子能率⁵⁾、X線⁶⁾等が測定されているが、未だ問題は完全に解決されていない様に思われる。また azulene の 1,3 位に窒素の導入された 1,3-diazaazulene については紫外スペクトル⁷⁾、双極子能率⁸⁾の測定および LCAOMO による計算⁹⁾が行われている。

Azulene の NMR については古く Pople, Schneider 等による研究¹⁰⁾があった。演者等は tropolone 類の重水素化法を開発し得たので、重水素化 tropolone およびその誘導体の NMR を測定し、解析を行った¹¹⁾が、その後同様な原料から七員環部の適当な位置に重水素を有する azulene および 1,3-diazaazulene を合成して確実に各位置の化学シフトの順序、結合定数を決定せんと試みた。なお演者等が実験をはじめて後 Schneider 等¹²⁾、Heilbronner 等¹³⁾により azulene の NMR に関する研究が発表されたが研究方法と異なり、またスペクトルが複雑な為微細な点にはお検討すべきところがあるように思われたので仕事を続行した。

。合成。

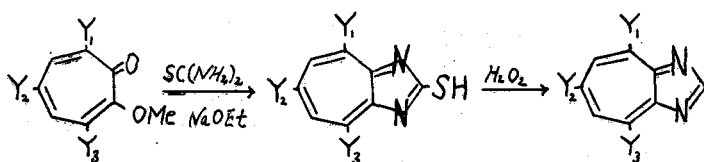
重水素化 azulene 類

既に重水素置換位置の明らかな tropolone methyl ether 類の合成がなされている¹¹⁾ので、これ等を用い既知の方法で azulene を合成¹⁴⁾した。



- | | |
|---|---|
| 1) $X_1 = X_2 = X_3 = \text{Br}$ | 1') $Y_1 = Y_2 = Y_3 = \text{D}$ |
| 2) $X_1 = X_3 = \text{Br}$ $X_2 = \text{H}$ | 2') $Y_1 = Y_3 = \text{D}$ $Y_2 = \text{H}$ |
| 3) $X_2 = \text{Br}$ $X_1 = X_3 = \text{H}$ | 3') $Y_2 = \text{D}$ $Y_1 = Y_3 = \text{H}$ |
| 4) $X_1 = X_2 = X_3 = \text{H}$ | 4') $Y_1 = Y_2 = Y_3 = \text{H}$ |

重水素化 1,3-diazaazulene 類¹⁵⁾



- | |
|--|
| 1) $Y_1 = Y_2 = Y_3 = \text{D}$ |
| 2) $Y_1 = Y_3 = \text{D}$ $Y_2 = \text{H}$ |
| 3) $Y_2 = \text{D}$ $Y_1 = Y_3 = \text{H}$ |
| 4) $Y_1 = Y_2 = Y_3 = \text{H}$ |

まお 1,3-dithoxy carbonyl-2-aminazulene と 1,3-diazaazulene については原料スペクトルを測定し NMR と比較した。合成の際の重水素と軽水素の交換率は 1,3-diazaazulene の場合は殆んどなく azulene の場合は 4,8 位において約 30% (最大) 認められた。

○測定。

Schneider 等^{12c)} は濃度シフトなしとみなして 3 ないし 5 mole% シクロヘキサン溶液を用いたが 1,3-diazaazulene はシクロヘキサンに難溶のため azulene とともに 3 mole% CDCl₃ 溶液とし, Varian A-60 spectrometer により TMS を内部標準として測定した。測定値は TMS からの ppm. であらわした。

○結果および考察。

Azulene

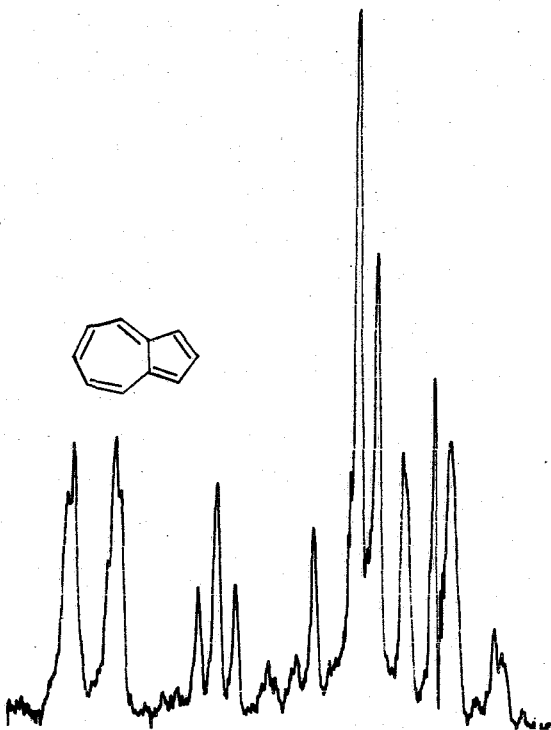
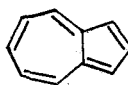
一般に重水素に隣接した環水素の吸収は中広くなっている。これは重水素とのカップリングおよび四重極子能率の影響によるものと思われる。

3') は A₂B₂ 型のスペクトルを示さず, A₂B 型として解析した。2') は AB₂ 型として解析した。解析においてはいずれも重水素とのカップリングは考慮せず, azulene 分子の模型として五員環, 七員環はそれぞれ正五角形, 正七角形とし, C-C 間の距離は X 線解析の結果⁶⁾ に基づきすべて 1.40 Å, C-H は 1.10 Å とした。

演者等の得た各位置に関する結合定数の値を Schneider 等^{12a)} Heilbronner 等¹³⁾ の得た結果と併せて表(I)に示した。

従来知られている七員芳香環化合物の Jortho は大体 8.5~12.5 cps. の間であり¹¹⁾, 演者等の得た J_{5~6} = 14.4 cps. は可成り大きいと云わなければならぬ。

化学シフトの順序は表(II)に示す如く Pople, Schneider 等および Heilbronner 等の結果と同じである。



表(I)

	Schneider 等	Heilbronner 等	演者等
J _{1~2}	3.5 cps.	4.0	
J _{4~5}	10.0	9.5	9.8
J _{5~6}	10.0	10.3	14.4
J _{4~6}	—	1.5	—
J _{5~7}	—	—	—

表 (II)

位置	演者等 (in CDCl ₃)			Schneider等 (in ④)		Δδ _{con.④} - CDCl ₃
	Chem. Shift	δ _{obs.} *	δ _{con.} **	δ _{obs.} *	δ _{con.} *	
2	7.91	-0.54	-0.18	-0.583	-0.23	-0.05
3, 1	7.38	-0.01	+0.65	-0.067	+0.88	-0.07
4, 8	8.29	-0.92	-0.31	-0.945	-0.34	-0.03
5, 7	7.09	+0.28	+0.48	+0.280	+0.48	0.00
6	7.46	-0.07	+0.07	-0.170	-0.03	-1.03

δ_i ; benzene からの shift.

** ; 隣接核の環電流効果による補正を行った値。

Schneider 等は 5 mole% 前後で溶媒間の相互作用は無いものと考えたが Heilmann 等によれば 0.1 mole% 以下でも相互作用による化学シフトの差異が認められていた。

従って Schneider の式 $\delta_{con.} = \delta + \delta'$ (δ ; benzene からの shift, δ' ; 隣接核の環電流効果による補正) は、溶媒、溶質、濃度の変化が有る時、定性的に電子密度の傾向を説明するに過ぎないものと考えられた。ここで 6 位の水素については cyclohexane と chloroform の差を他の位置の水素と比較考慮しても符号が逆転して、演者等によれば 1 以上の正電子密度を有することになる。

Azulene の求電子性置換反応に於てを初めて特異的に 1,3 位が反応することはよく知られているが¹⁶⁾ 演者等の得た結果も Schneider 等の結果同様、1,3 位の次に 5,7 位の反応性を示唆している。

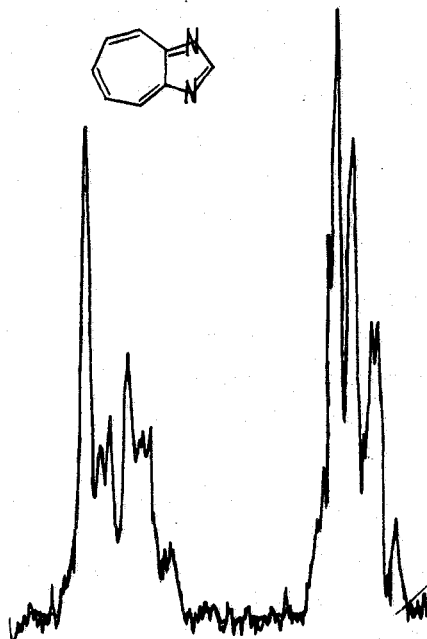
1,3-diazazulene

この場合と重水素に隣接したプロトンの吸収は中広くなり、azulene の場合と同じ現象がみられる。3) は A₂B₂ 型のスペクトルを示さず、AB 型として解析した。2) は吸収が中広い一本となり分離しなかった。

結果を表 (III) に示す。この結果から電子

表 (III)

位置	Chem. Shift
2	9.15
4, 8	8.97
5, 7	8.18
6	8.18
J ₄₋₅	9.7 cps.
J ₅₋₆	—



密度を求めたために山川、通氏等が含窒素複素環式化合物と扱って良好な結果を得た式¹⁾を用いて計算を行った。即ち $\delta_{\text{corr.}} = \delta - (\delta' + \delta'' + \delta_{\text{anis.}})$ δ ; ベンゼンからの shift (ppm), ベンゼン 37 ppm とした。 δ' ; π 電子の窒素原子への局在化による環電流の補正值 (但し五員環のみ), ベンゼン 1.5 ppm とした。 δ'' ; 隣接核の環電流効果による補正。X線のデータはないが, azulene および 1,3-diazaazulene のX線のデータ¹⁸⁾から考えて五員環, 七員環は夫々正五角形, 正七角形とし, C-C 間の距離は 1.40 Å, C-H は 1.10 Å とした。 $\delta_{\text{anis.}} = -\sum_{\mu \neq i} \mu_i (3\cos^2\theta_{i\mu} - 1) / 3R_{i\mu}^3$

$\mu_x = (\frac{e\hbar}{2mc}) H \sum_{\mu} \frac{2}{3} C_{\mu i}^2 / \Delta E_{\mu} - A_{\mu}^*$ $C_{\mu i}$; 窒素の空軌道の MO の係数, H ; 外部磁場, $\Delta E_{\mu} \rightarrow A_{\mu}^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移エネルギー。1,3-diazaazulene の紫外線吸収スペクトルの解析はなされていないが, 酸性時に消失する最長波長部の 370 m μ の吸収を $\pi \rightarrow \pi^*$ と考えた。文献による LCAO MO の計算は次の三通りの場合についておこなわれている⁹⁾。(I) $\delta K_{\text{Naza}} = \beta$ induction effect に対する補正量。(II) $\delta K_{\text{Naza}} = \beta$ induction effect = 0.3 β (III) $\delta K_{\text{Naza}} = 0.5\beta$ induction effect = $\frac{1}{2}\delta K_{\text{Naza}}$

結果は表(IV)の如くなり, 最も簡単な LCAO MO を用いた補正 (I) の場合に電子密度の順序の一致がみられる。この

ことは逆に言えば, このような簡単な LCAO MO による電子密度の算定は非常に不確かであると考えられる。

• Azulene と 1,3-diazaazulene との比較。

表(IV)

補正位置	NMR から			LCAO MO から		
	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)
2	0.878	0.899	0.897	0.752	0.995	1.040
4,8	0.900	0.901	0.903	0.871	0.812	0.827
5,7	0.941	0.941	0.942	0.916	0.910	0.942
6	0.936	0.937	0.937	0.872	0.822	0.841
9,10	—	—	—	0.907	0.988	1.008

表(V)に示した azulene とその 1,3-diaza 化合物の $\delta_{\text{corr.}}$ の比較は diazaazulene の七員環部の電子密度が azulene に比し著しく減少していることを示すが, azulene の双極子能率が約 1.0 D であるのに対して diazaazulene では約 4 D であることが示される。

表(V)

位置	azulene	1,3-diazaazulene	$\Delta \delta_{\text{corr. diaza-azulene}}$
	$\delta_{\text{corr.}}$	$\delta_{\text{corr.}}$	
2	-0.18	-1.09	-0.91
3,1	+0.15	—	—
4,8	-0.31	-1.07	-0.76
5,7	+0.48	-0.63	-1.11
6	+0.10	-0.68	-0.78

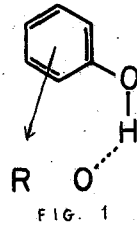
diazaazulene では azulene に於ける求電子反応の活性中心が 2 個の窒素原子で置きかわると共に七員環部の電子密度を減少する為求電子置換反応は起りにくいと推定されることが Nozoe 等の研究の結果¹⁾にのちのち全く求電子置換反応しスルフォン化, ニトロ化, ジアゾカチオン化, 臭素化) を行わないことが知られている。

• 文献。

1) J.C.P., 25, 1112 (1956), J.Chim.Phys., 52, 397 (1955), Austral.J.Chem., 13, 38 (1960). 2) J.C.S., 1952, 1404. Proc.Phys.Soc., A65, 933 (1952). 3) Helv., 32, 284 (1949). 4) J.Mol.Spectr., 3, 177 (1959). 5) J.C.P. 12, 264 (1946). 6) J.182, 177 (1958). 7) J.A.C.S., 76, 3352 (1954). 8) J.A.C.S., 72, 5460 (1950). 9) Sci.Repts. Tohoku Univ. I, 32, 67 (1954). 10) Proc.Roy.Soc., A236, 515 (1956). 11) 杉山, 伊東, 野副, 日化年會講演 (1963). 12) a) J.A.C.S., 80, 3497 (1958). b) Tet.Letters 14, 468 (1963). c) Can.J.Chem., 41, 966 (1963). 13) Helv. 46, 2923 (1963). 14) Bull.Chem.Soc.Japan 35, 1177 (1962). 15) 7). 16) 有機化学 13, 439 (1960). 17) 山川, 通氏, 第三回 NMR 討論会講演 (1963). 18) Bull.Chem.Soc.Japan 32, 458 (1959).

緒言

三級炭素に結合したメチル基は通常鋭い *singlet* を示すので、*n.m.r.* スペクトルからその存在は容易に分る。しかしテルペン類などの *angular Me* や *gem.-Me₂* のスペクトルの帰属の場合のように同種のメチル基を複数含んでいる分子の場合には個々の *singlet* を一義的に帰属することはむずかしい。また AB 型のメチレン基が他の *coupling* を含まない場合 (ABX, ABC などとなく)、それぞれのプロトンの帰属が簡単にできないことがある。このような場合に一般に分子の立体化学を考察し、さらに溶媒効果を調べて、第三メチルや AB 型メチレンの帰属を決定できることがある。本研究ではフェノールが *proton donor* の性質と *aromatic ring current* の効果を合せ持っている点に着目し、フェノール添加によるシフトを調べた。分子内に *proton acceptor* となる適当な官能基があれば、フェノールはこの分子と非極性溶媒中で水素結合による *complex* を生成する (Fig. 1)。この *Complex* を模型上で考察すると $-O \cdots H-O-$ の結合にかなりの回転の自由度を考慮しても *proton acceptor* を含む分子に対してフェノールの環電流効果は均等に作用せず、したがってフェノールとの水素結合を形成する *side* に対して主としてその効果が現われることが期待できる。このフェノール添加によるスペクトルの帰属法を既にその *n.m.r.* が解析されている *camphor*^(1,2)、*borneol*^(1,3) および *isoborneol*^(1,3) について検討した。さらに $CDCl_3$ 中で分裂を示さない *sulfoxide* 類の $\alpha-CH_2-\dot{C}$ -基の J_{AB} 測定に対するフェノール添加の効果を検討した。



測定

Varian A 60 NMR Spectrometer により測定。測定温度約 36°C。試料濃度約 10% (w/v)。内部標準として TMS を用い、*chemical shift* は *p.p.m.* 値 (δ -値)、また J は *c.p.s.* で表わした。数回の繰返し測定値を平均し、測定精度は $\delta = \pm 0.005$ *p.p.m.* 以下、 $J = \pm 0.3$ *c.p.s.* 常法により $CDCl_3$ 溶液のスペクトルを測定したのち精製したフェノール (固体) を加えて測定。

結果および考察

camphor (I)、*borneol* (II) および *isoborneol* (III) の 8-, 9- および 10- CH_3 のシフトはそれぞれ通ら⁽¹⁾により帰属されている (Table 1)。

I の *n.m.r.* はフェノール添加により 8-Me (+0.05)、10-Me (+0.06 *p.p.m.*) 高磁場シフトを示すが、9-Me (-0.04 *p.p.m.*) は逆に低磁場シフトを示す。この場合、 $C=O$ とフェノール $O-H$ との水素結合を考へフェノールの環電流効果を考慮する

と 8- および 10-Me の高磁場シフトは容易に理解できる。

つぎに II はフェニール添加で 10-Me が高磁場シフト (+0.03 p.p.m.) を示すが残りの 8-、

9-Me は、わずかなシフトを示

すのみであり、その結果は模型的考察からの予想と一致する。さらにフェニールの量を増加 (2:1) するとメチル基のシグナルはいずれも高磁場へシフトし、ベンゼン溶液中の化学シフトにはほぼ一致するようになる。

III の exo-OH とフェニールとの水素結合による complex を立体模型で考察すると主として立体障害のためにフェニールの環電流効果が III の三種のメチル基に別々に効く配列はとりにくいと予想され、特異的なシフトは期待されない。実際 (1:1) の割合でフェニールを添加しても 8-Me、10-Me はいずれもシフトを示さず、9-Me がわずかに高磁場シフト (+0.01 p.p.m.) を示すにすぎない。フェニールの量を増加すると 9-Me はさらに高磁場シフト (+0.03 p.p.m.) する。

このフェニール添加による第三メチルの帰風法は必ずしも決定的な方法ではないが、分子構造の確定しているもの、場合には有力な補助手段になり得る。また立体構造の研究にも利用できる可能性がある (上述 exo, endo の区別)、また第三メチル基を号数含むトリテルペンの n.m.r. スペクトルの解析にもある範囲で利用できる。

西尾、荒田らは Ar-SO-CH₂-X 型 sulfoxide の α-CH₂ の J_{AB} に対する Ar および X の置換基効果を調べている⁹⁾。この型の CH₂ 基は SO の分子不斉のため AB 型 quartet を与える筈であるが J_{AB} に比較して δ_{AB} が小さいときには見かけ上 "singlet" (WH ~ 2 c.p.s.) になり J_{AB} を求めることができない。Fig. 2 はその一例であるが、この試料に (1:1) の割合でフェニールを加えると AB-quartet になり (Fig. 3)。この状態での J_{AB} = 12.5 c.p.s. が求まる (Table 2)。

フェニールと SO 基の水素結合による J_{AB} の変化を検討するために CDCl₃ 中で AB-quartet を示す V の J_{AB} と δ_A, δ_B をフェニール添加の有無で比較した (Table 2)。その結果 J_{AB} は 1 c.p.s. 増加し δ_A, δ_B がそれぞれ 0.12 および 0.13 p.p.m. 低磁場へシフトすることは明らかである。これらの変化のうち少なくとも J_{AB} の変化は水素結合の影響と考えられる。このフェニール添加法と III の類似体についても検討した。

このフェニール添加法は操作が簡単であり、試料を余分に必要とせず、また試料の回収も可能であるので有効な方法と思われる。二、三の天然物および関連物質についてさらに検討している。

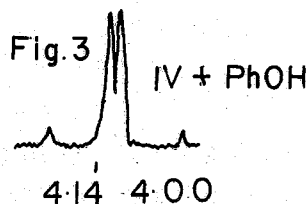
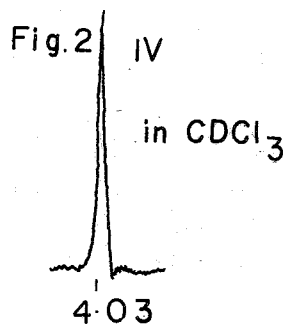
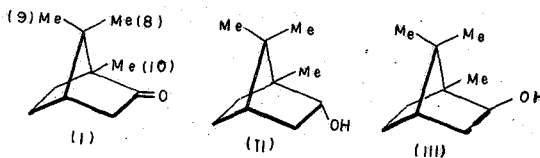
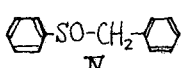
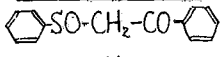


Table 1

Compound	Solvent	C ₆ H ₅ OH	8-Me	9-Me	10-Me	ref.
I	CCl ₄	-	0.85	0.92	0.98	1)
		-	0.83	0.85	0.96	
		+	0.78	0.89	0.90	
II	CCl ₄	-	0.86	0.86	0.85	1)
		-	0.86	0.83	0.86	3)
		-	0.85	0.82	0.85	
	C ₆ H ₆	+	0.84	0.81	0.81	
		++	0.81	0.78	0.79	
		-	0.81	0.75	0.80	
III	CCl ₄	-	1.02	0.83	0.89	1)
		-	1.02	0.83	0.89	3)
		-	0.99	0.81	0.86	
	C ₆ H ₆	+	0.99	0.80	0.86	
		++	0.98	0.78	0.85	
		-	1.10	0.77	0.82	
		-	1.11	0.75	0.83	1)

+は C₆H₅OH (1:1), ++は (2:1) 添加を示す

Table 2

Compound	Solvent	C ₆ H ₅ OH	δ _A	δ _B	J _{AB}
 IV	CDCl ₃	-	4.03*		-
		+	4.00	4.14	12.5
 V	CDCl ₃	-	4.30	4.55	14.0
		+	4.42	4.68	15.0

* W_H = 2.0 c/s

終りに試料を御恵与下さった塩野義製薬研究所通和夫博士および明治製菓中央研究所西尾元宏氏に厚く感謝します。

参考文献

- 1) K. Tori, Y. Hamashima, A. Takamizawa, Chem. Pharm. Bull., **12**, 924 (1964)
- 2) W. D. Kumler, J. N. Shoolery, F. V. Brutcher, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2533 (1958)
- 3) T. J. Flaut, W. F. Erman, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3212 (1963)
- 4) 棚橋氏よりの私信。
- 5) 西尾, 荒田氏よりの私信; および第4回 NMR 討論会

東北大学薬学科 近藤嘉和, 近藤一恵, 竹本常規
日立那珂工場 宮島剛

Pyridine によつて希釈された酸 proton の chemical shift については既に知られてゐるが¹⁾、その中で pyridine によつて無限希釈された酸 proton の chemical shift がその酸の pKa に比例するとの事実は応用的見地のこゝに見て有用である。

又二種以上の酸を pyridine で希釈した場合、酸 proton は一本の concentration shift として観測され、その位置は各々の酸の濃度(以下 mole fraction x と示す)と各々の酸が単独で無限希釈された時の chemical shift より

$$\delta_0 = \frac{\sum x_n \delta_{0n}}{\sum x_n}$$

で与えられることも重要である(Fig. 1, Fig. 2)。

以上から一に酸の強さによつて δ_0 が異なることから δ_0 は pyridinium ion の chemical shift そのものではないこと、才二に二種以上の酸を混ぜても一本の concentration shift が得られることから酸 proton は一つの pyridine に長く滞まることなく速い exchange rate で移動していることなどが考えられる。従つて酸を一種選び、これを二種以上の混合塩基で無限希釈した場合にも同様の傾向が塩基イオンの pKa に関して観察されることは容易に想像される。この場合の concentration shift は

$$\delta_0 = \frac{\sum x_n \delta_{0n}}{\sum x_n}$$

として示されるが、前の混合酸の場合と異なるのは x_n として各々の塩基を、 δ_{0n} としては各々の塩基中における酸の δ_0 をとる点である。

いま塩基の種類を二種類とし、そのうち一種の塩基中でのある酸の δ_0 があらかじめ判つてゐる時は前式を変型して δ_{02} を求めることができる。

$$\delta_{02} = \delta_0 + \frac{x_1}{x_2} (\delta_0 - \delta_{01})$$

酸として picric acid の様に塩基と 1:1 の強い結合を持つものを選び塩のまゝで精製乾燥が容易にできるので、上式を使つて δ_{02} を求めることが簡単にできる。勿論 δ_0 の正確な値を求めるには適当な酸と被測定塩基の二成分系そのものを測定すべきであるが、一般に塩基の精製脱水は非常に困難

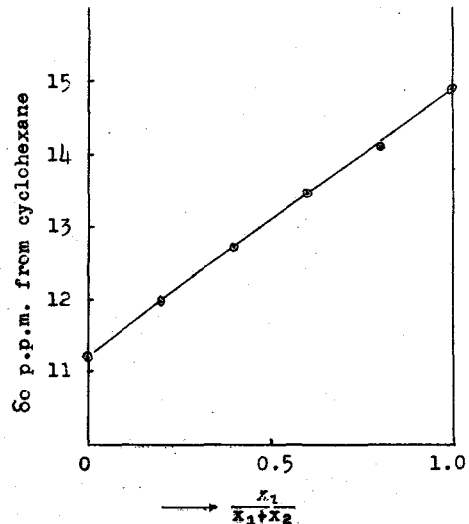


Fig. 1. x_1 ; mole fraction of m-NO₂-phenol
 x_2 ; mole fraction of p-Cl-benzoic acid
 $x_1+x_2=0.03$
pyridine=0.97

であるし、塩基が少量しかないとか高価な場合などを考えると、ある程度の誤差が許されれば上記の方法は可成り有効である。

昭和39年年会²⁾において picric acid を用い各種 pyridine 誘導体に対する δ_{O2} を求めた結果を報告したが、今回はさらに sample を増し、かつ実験を厳密に行つて検討を行つた。

実験

使用した n.m.r. spectrometer は東北大学非水溶液化学研究所の Varian 社製 HR-60 型と日立那珂工場の日立製 H60 型である。東北大のは現在室温が $23 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 以内、日立のは装置温度 $34 \pm 0.01^\circ\text{C}$ で温度差が 10°C とるこゝが出来、その精度も実験を行うのに充分なので双方の装置で値を比較して測定を行つた。

Sample は picric acid と pyridine 誘導体の塩を再結晶により精製し、五酸化リンを用いて真空乾燥し、pyridine と真空中で混合させた。用いた pyridine 中の水分含有率は 10^{-4} mole fraction 以下である。Sample 濃度は pyridine 0.9 に対し、pyridine 誘導体および picric acid を 0.05 づゝ取り、その酸 proton の shift 値を cyclohexane より

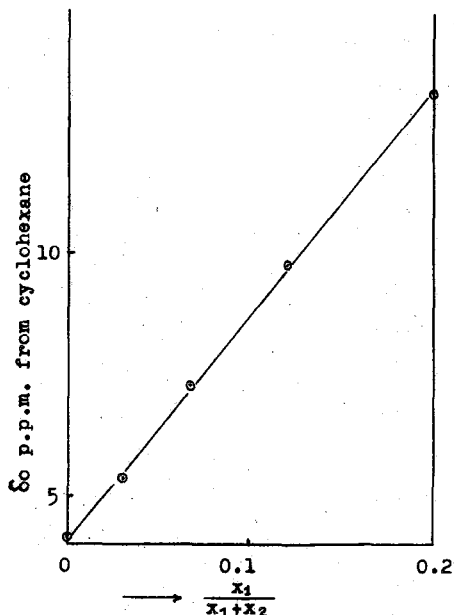


Fig.2 x_1 ; mole fraction of AcOH
 x_2 ; mole fraction of H_2O
 $x_1+x_2=0.2$
 pyridine=0.8

Table 1

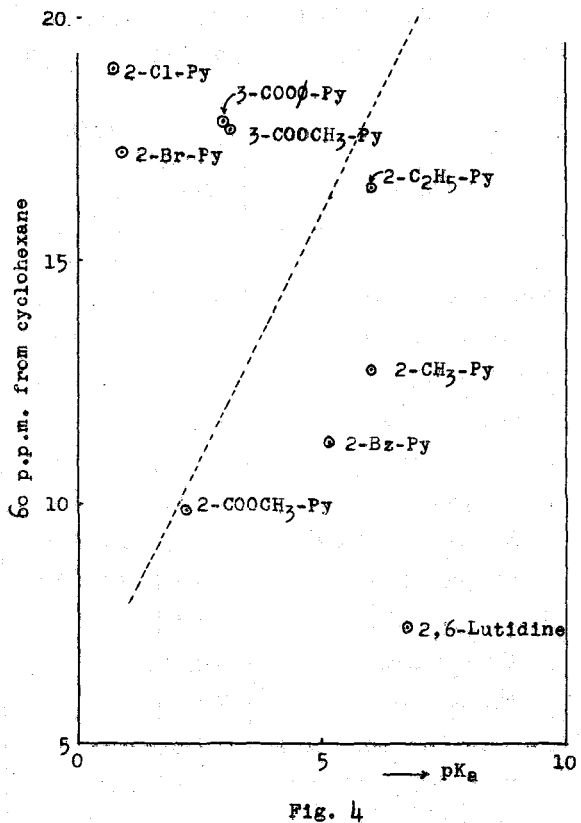
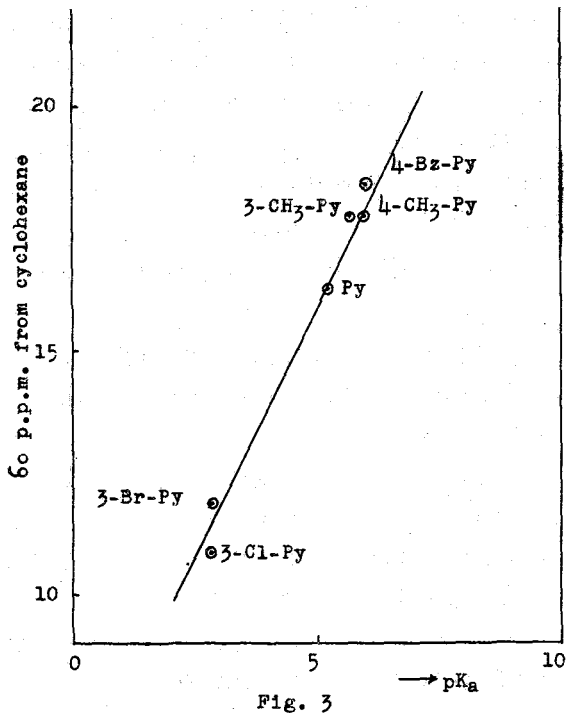
Sample	pKa	δ_0		δ_{O2}	
		Varian HR 60型	日立 H-60型	Varian HR-60型	日立 H-60型
Pyridine	5.23	16.614	16.606	16.614	16.606
2-CH ₃ pyridine	5.97	16.418	16.399	12.891	12.673
3-CH ₃ pyridine	5.68	16.681	16.666	17.884	17.746
4-CH ₃ pyridine	6.02	16.670	16.668	17.672	17.784
2,6-lutidine	6.75	16.141	16.055	7.448	7.450
2-C ₂ H ₅ pyridine	5.97	16.604	16.606	16.418	16.625
2-Benzyl pyridine	5.13	16.371	16.224	11.818	10.659
4-Benzyl pyridine		16.716	16.701	18.432	18.411
2-Cl pyridine	0.72	16.754	16.646	19.268	18.677
3-Cl pyridine	2.84		16.565		17.138
2-Br pyridine	0.90		16.232		10.811
3-Br pyridine	2.84		16.358		11.855
2-COOCH ₃ pyridine	2.21		16.187		9.851
3-COOCH ₃ pyridine	3.13		16.597		17.651
3-COO $\text{\textcircled{D}}$ pyridine			16.604		17.784

測りそれを無限希釈 δ_0 として用いた。
 δ_{01} としては pyridine picrate を酸濃
 度 0.05 になるように pyridine に溶か
 したものを測定して用いた。この理
 由は sample 作成操作中に入る不純
 物などの影響をなるべく取り除くた
 めに行つた。 δ_0 の測定値およびそれ
 から計算した δ_{02} を Table I に示す。

検討

δ_{02} と pyridine 誘導体のイオンの
 pK_a を比較した結果を Fig. 3 および
 Fig. 4 に示した。Fig. 3 は 3 位およ
 び 4 位の pyridine 誘導体における δ_{02}
 で直線上に値が乗るか、Fig. 4 は 2
 位の場合で著るしく直線から外れる
 がその傾向は一定しない。

2 位の置換基がアルキル基など極
 性を持たない場合は直線より高磁場
 側に shift しているが、この理由とし
 て 2 位に大きな置換基を持った塩基
 が picric acid のように steric re-
 quirement の大きい酸と exchange
 する場合立体障害 (F strain) により
 水系における場合より塩基性が弱く
 なるのは当然と思われる。これに反
 して 2 位にハロゲンなどがついた場
 合は直線より低磁場に観測されるが、
 これは極性基が窒素原子の付近に電
 場を持って居り、相手の酸の電場と
 作用し合つて水系における場合より
 も強い酸・塩基反応を示して居るの
 ではないかと考えられる。またカル
 ボメトキシ基の場合は 2, 3 および
 4 位ともに直線より外れるが、これ
 は極性も大きくまた立体障害も大き
 いのでこれらが共に影響しているも
 のと考えられている。この点に就いては
 双極子能率や分極率の異つた酸につ
 いて更に実験を行つた後に詳しい考



察をして見たい。

M. G. Mavel³⁾は塩基と水の二成分系において塩基の種類をかえ水酸基の shift を測定し、これを赤外線吸収における水酸基の shift と比較しているが全体として一つの直線上に乗らず、また pyridine, pycorine (α, β, γ) も直線上に乗らなかった。この裏、今回の実験では pyridine と β および γ -pycorine は直線上に並び、 α -pycorine が立体障害のために直線上より外れた。この臭水系における実験そのものが複雑な要素を含んでいるためと解される。

温度効果については Table 1 の δ_0 を見れば分るように温度が上れば δ_0 は high field 側にずれている。しかしこれから初め豫期した置換基による立体障害の温度効果については確実な結論を下し得るまでには至らなかった。

以上の事実のうち、アルキル置換基に関しては Brown⁴⁾ が alkyl pyridine の Menschkin 反応の反応速度や pyridine 誘導体の硼化合物付加体の解離熱で観察されたとは同様の結論が導かれると思う。さらに実験の精度が上ればアルキル置換基の steric requirement についての定量的な議論も可能となろう。

文献

- 1) 池上: 構造討論会, 1962年
- 2) 近藤, 近藤, 竹本, 宮島: 日本化学会第17年会講演要旨集 3H08.
- 3) M. G. Mavel: *Compt. rend.*, **249**, 1753 (1959).
- 4) H. C. Brown: *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1248; 有機化学の進歩, 9集, p. 31.

[東レ基礎研] 齊藤 肇, 額田健吉

[京大工] 加藤博史, 米沢貞次郎, 福井謙一

1. まえがき

水素結合のエネルギーは3〜8 kcalであって、通常の化学結合のエネルギーにくらべてはるかに小さい。このエネルギーを支配する力については、種々の理論的考察がなされてきたが、静電理論¹⁾では水素結合系を $X-H \cdots Y$ であらわしたとき、 $X-H$ 結合の分極により正に荷電したHとYの間の静電力で説明されている。HとYの距離が短いばあい、 $X-Y$ 間の電荷移動構造(非局在化構造) $X^- H-Y^+$ の寄与が重要であることが、クールソンら²⁾、押持³⁾によって指摘されているが、実験的には確認されていない。

われわれは、ピリジン-メタノール混合系の¹⁴N核磁気共鳴スペクトルを測定し、ピリジンの¹⁴Nスペクトルがメタノールと水素結合をすることにより高磁場にシフトすることを見出した。

この高磁場へのシフトの原因として、 $OH \cdots N$ 水素結合にもとづく電荷移動構造 N^+H を考え、プロトンが完全にピリジンに付加したピリジニウムイオンの¹⁴Nスペクトル⁴⁾と比較し、その電荷移動構造の寄与は約17%であることを見出した。

また、クールソンらの方法にもとずき、 $OH \cdots N$ 系のVB法による計算から、理論的にこの構造の寄与は9%であることがわかった。

2. 実験方法

ピリジン、メタノールは市販無水試薬とそれぞれ、酸化バリウム、マグネシウムで脱水して使用した。

¹⁴N共鳴の測定は、VARIAN V-4013A マグネット、V-4230B フローブ、V-4210A 可変周波数発振器を用い、V-FR 2100 FIELDIAL により磁場を掃引し、F-80 XY レコーダーで記録した。共鳴周波数43 MC、共鳴磁場13,800 Gaussであった。

試料管は15mm管を使用し、5mm管に25%アンモニア水を入れたものを内管として二重管にした。化学シフトはアンモニア水の¹⁴Nシグナルからのシフトとして求めた。シフトはFIELDIAL から読みとった。

3. 実験結果

得られた¹⁴Nスペクトルの一例を図1に示す。図ではシグナルが微分曲線としてあらわされている。ピリジン-メタノール混合系の¹⁴Nスペクトルの測定結果を表1にかかげる。

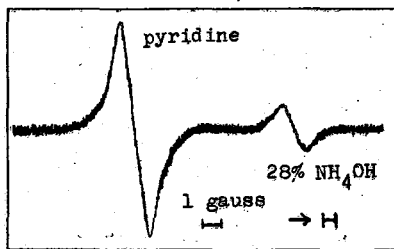


図1 ¹⁴N化学シフトの一例(ピリジン-メタノール)

ピリジン, メタノール
のモル比が1:1のとき,
高磁場への最大のシフト
がみられ, 純ピリジンの
 ^{15}N シフトを基準にすれば
 $+9 \text{ ppm} \pm 3 \text{ ppm}$ のシフ
トである。

表1. ピリジン-メタノール系の ^{15}N 化学シフト
(基準 28%アンモニア水)

ピリジン分率	化学シフト δ^a
1	-4.22 ± 0.02 ガウス ($-3.06 \pm 1 \text{ ppm}$)
0.7	-4.13 ± 0.04 " (-2.99 ± 3 ")
0.5	-4.10 ± 0.03 " (-2.97 ± 2 ")

a) 誤差は標準偏差であらわしている。

比較のための, 同じ系に
ついでのプロトンシフトの測定結果を図2に示す。
プロトンシフトも, 1:1のとき最大のシフトとし
めしている。すなわち, $\text{OH} \cdots \text{O}$ よりも $\text{OH} \cdots \text{N}$ の
水素結合の方が強く, したがって両者が等モルの
ときに最大の水素結合が作られている。このこと
は, 両者が等モルの時には $\text{OH} \cdots \text{O}$ よりも $\text{OH} \cdots \text{N}$
になっているからであろう。

われわれは, ^{15}N シフトを外部基準で測定してい
るから, 当然磁化率の補正が必要になってくる。
補正式は,

$$\Delta\sigma = \frac{2}{3}\pi (\chi_{u\text{ref}} - \chi_u) \quad (1)$$

で与えられる。 χ_u は試料の, $\chi_{u\text{ref}}$ は基準物質の
それぞれ体積磁化率である。われわれは便宜上,
外部基準を使っているわけだが, ^{15}N 水素結合シフト
の時には純ピリジンの ^{15}N シグナルを基準にするか
ら, $\chi_{u\text{ref}}$ は直接には必要でなく, (1)式の差とい
て,

$$\Delta\sigma' = \sigma_1 - \sigma_2 = \frac{2}{3}\pi (\chi_{u2} - \chi_{u1}) \quad (2)$$

の補正になる。赤字1はピリジン-メタノール混合系を, 又は純ピリジンを示す。
 $\chi_{u2} = -0.612 \times 10^{-6}$, $\chi_{u1} = -0.563 \times 10^{-6}$ であるから, $\Delta\sigma' = -0.1 \text{ ppm}$ と
なり, これは実験誤差内となり, したがって磁化率の補正は必要でない。

4. 考察

4.1. ^{15}N 水素結合シフトとプロトン水素結合シフト

プロトンの水素結合シフトは低磁場にシフトし, 二の原因としては, Marshall,
Pople²⁾により, プロトン受容体Yのおよぼす電場効果として説明され, そのシフ
トは
$$\sigma = -\frac{581}{216} \frac{q^2 E^2}{mc^2} \quad (3)$$
 と表わされる。しかし, ^{15}N シフトは, プロトンシフトとは違って高磁場側であるの
から, (3)では説明できない。

^{15}N , ^{19}F , ^{13}C などの化学シフトは主として自身の持つ電子の常磁化しゃへの効果に
支配される。ピリジン, ピリジニウムイオンの ^{15}N シフトの差は $+123 \text{ ppm} \pm 11 \text{ ppm}$

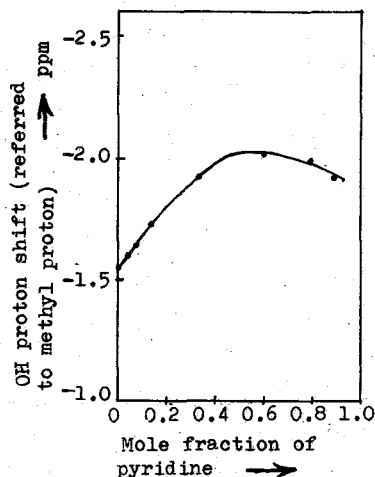


図2. ピリジン-メタノール混合系
のOHプロトンシフト

であるが、⁴⁾ これを G_{11} の ⁶⁾ は Pople の式 ⁷⁾ から計算し、実験結果とのよい一致を得ている。すなわち、常磁性シフト定数は、

$$\sigma_A^P = -2N^{-1} \langle Y^{-3} \rangle_{2p} \chi_A^P \quad (4)$$

$$(\chi_A^P)_{22} = \frac{N\mu^2 h^2}{4m^2 c^2} (\Delta E)^{-1} (Q_A)_{22} \quad (5)$$

$$(Q_A)_{22} = \sum_B (Q_{AB})_{22} \quad (6)$$

$$(Q_{AB})_{22} = P_{X_A X_B} (2\sigma_{AB} - P_{Y_A Y_B}) + P_{Y_A Y_B} (2\sigma_{AB} - P_{X_A X_B}) + 2P_{X_A Y_B} P_{Y_A} \quad (7)$$

$$P_{XY} = 2 \sum_C C_{iX} C_{jY} \quad (8)$$

で与えられる。ここで、 $\langle Y^{-3} \rangle_{2p}$ は 2p 軌道における Y^{-3} の平均値、 ΔE は平均の励起エネルギーである。 $(Q_A)_{22}$ は (6)(7) からわかるように、電子密度、ポントオーガンに関する値である。ペリジニルペリジニウムイオンの ^{14}N シフトの差は (5) 式の χ_A^P から得られるが、分子の Q_A は両者であり違いはなく、分母の ΔE がペリジニルでは、 $n \rightarrow \pi^*$ 遷移が 4.5, 7.5 eV であったのが、ペリジニルイオンでは孤立電子対かの結合を作っているため 10 eV 程度に大きくなることによる。

われわれの OH...N 水素結合系では、上の常磁性シフトの立場に立てば、水素結合により UV スペクトルの $n \rightarrow \pi^*$ 遷移が blue shift することから、ペリジニルイオンのようにプロトンと完全に結合を作ればよいほどではなくとも若干のエネルギー差が大きくなることから、 ^{14}N シフトの高磁場へのシフトが説明される。

4.2. 電荷移動構造の寄与について (VB 的考察)

Coulson ⁸⁾ は、 $X-H \cdots Y$ で表わされる水素結合系を次の三つの構造の重ねあわせであると考えた。

		波動関数	重み
(I)	$X-H \quad Y$ (純共有結合)	χ_I	w_I
(II)	$X^- H^+ \quad Y$ (イオン構造)	χ_{II}	w_{II}
(III)	$X^- H \cdots Y^+$ (電荷移動構造)	χ_{III}	w_{III}

全系の波動関数は、

$$\Psi = C_I \chi_I + C_{II} \chi_{II} + C_{III} \chi_{III} \quad (9)$$

であり、各構造の重み w_i は

$$w_i = \frac{C_i^2}{C_I^2 + C_{II}^2 + C_{III}^2} \times 100 \quad (10)$$

で与えられる。われわれは、OH...N 系について Coulson らの種々の半経験的評価法による各構造の重みを計算した。計算結果を表 2 に示す。

表 2. 各構造の重み

$X-H \cdots Y$	$L_{X \cdots Y(A)}$	$L_{X-H(A)}$	D (kcal/mole) ^{b)}	w_I	w_{II}	w_{III}
O-H...N	2.80	1.05	12.0	76.7	14.1	9.2
O-H...O ^{a)}	2.80	0.986	6.8	85.2	12.0	2.8
O-H...O ^{a)}	2.50	0.997	14.4	81.7	12.2	6.1

a) Coulson の計算値, b) 非局在化エネルギー

表2には参考のため、OH...O 系についての Coulson の結果を記した。OH...O にくらべ、OH...N の方が ω_{II} の重みが大きくなっていることは興味がある。表3にわれわれが計算に使用した値をのびける。なお酸素原子の混成は sp^2 混成、窒素原子

表3 計算に使用した値

		N	O ^{e)}
$Re(X-H)$ a)	A	1.01	0.97
a	b) A^{-1}	1.78	2.23
$D_{qm}(X-H)$ b)	kcal/mole	63.5	60.6
$D(X-H)$ c)	"	87.7	110.2
イオン化ポテンシアル	"	319	312.5
電子親和力	"	17	50.7
α_{X-H} d)	(dC)	0.924×10^{-24}	0.81×10^{-24}

a) Re は X-H 平衡距離 b) モース関数 $D_{qm}[\exp(-2a(R-Re)) - 2\exp(-a(R-Re))]$ における定数 D_{qm} は X-H 共有結合エネルギー, c) X-H 解離エネルギー
d) X-H 結合の分極率 e) O に関する値は Coulson の与えた値。

子の混成は sp^2 混成とされている。

このVBの各構造について、 N シフトに關係のありそうなるものを試してみよう。まず構造 I は純粹のピリジンであるから、これは N の高磁場へのシフトに關係しない。II は直接に影響をうけるのは隣接の H⁺ および O⁻ による電場の効果である。この効果を(3)からみかると $E = 0.056 \text{ ppm}$ であり、 $\sigma = -0.2 \text{ ppm}$ に相当する。この値は実験誤差内である。III は窒素原子の孤立電子対が消滅しているから、ピリジニウムイオンと同じ程度のシフト E とすると期待される。もちろんこのはあいの水素結合系では N-H 結合距離は 1.75 Å に相当し、ピリジニウムイオンにくらべて大きい。この効果は $O(N^+H) \rightarrow \pi^*$ のエネルギーを若干小さくさせるが、平均励起エネルギーとしてはあまり変らぬこと、シフトの主要部分の $n \rightarrow \pi^*$ が消滅していることなどから、ピリジニウムイオンの N シフトと同じであると考へてもそれほど大きなあやまりをあたえないだろう。各 site I, II, III で交換のありあいの NMR は、各 site のシフトを $\delta_I, \delta_{II}, \delta_{III}$ 、存在確率を $\omega_I, \omega_{II}, \omega_{III}$ とすると、観測される δ は

$$\delta = \omega_I \delta_I + \omega_{II} \delta_{II} + \omega_{III} \delta_{III} \quad (1)$$

であらわされる。(1) 上の水素結合系に適用すると、

$$\delta = \omega_{III} \delta_{III} \quad (2)$$

になる。上で考案した通り、 $\delta_I = \delta_{II} = 0$ だから。実験から $\delta = 9 \text{ ppm} \pm 3 \text{ ppm}$, $\delta_{III} = 123 \pm 11 \text{ ppm}$ であるから、(2) から $\omega_{III} = 7\% \pm 3\%$ (理論値 9%)

参考文献 1) Mizushima, D. Coggeshall, J. Chem. Phys., 18, 978 ('50), 2) C.A. Coulson, U. Danielsson, Arkiv Fysik, 8, 239, 245 ('54), 3) H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 415 ('54), 4) J.D. Baldeschwieler, E.W. Randall, Proc. Chem. Soc., 1961, 303, 5) T.W. Marshall, J.A. Pople, Mol. Phys., 1, 199 ('58), 6) V.M.S. Gil, J.N. Murrell, Trans. Farad. Soc., 60, 248 ('64), 7) J.A. Pople, J. Chem. Phys., 37, 53 ('62)

2-Pyrrolidone 分子中の N-H PMR スペクトルの、 濃度と温度による変化

名古屋大学 理学部 化学 大橋 脩 久保 昌二

目的. Maleic hydrazide の PMR スペクトルから、溶液中におけるこの分子の N-H, O-H の水素は、相隣る酸素原子、窒素原子の間を移り変っているとする¹⁾に報告した。この PMR 吸収線が異常に低磁場に観測されたことは分子内および、溶媒をも考慮した分子間の水素結合を推測させる。また吸収線の幅が広いことは水素交換、窒素の核四極モーメントの影響を考えねばならぬことを示している。上記の水素の挙動を明らかにするため、PMR 吸収線の、広範囲にわたる濃度、温度による変化を観測した。この目的を達成するために室温で液体として存在し、四塩化炭素溶媒に溶ける 2-pyrrolidone を試料に選んだ。

実験. 市販の 2-pyrrolidone を用い、特級試薬の四塩化炭素を溶媒として、濃度範囲 100 ~ 1.4 mole % の溶液を試料にした。濃度による PMR スペクトルの変化を室温 (23°C) で観測した。N-H による吸収線の帰属を明らかにするため、市販の N-methyl-2-pyrrolidone の純液体の PMR スペクトルを室温で観測した。減圧蒸留した純液体を試料として、2-pyrrolidone の PMR スペクトルの温度変化を 23°C ~ 196°C の範囲で、観測した。外部標準として cyclohexane を用いた。

装置は日本電子-JNM-3型(60 Me) NMR 分光器、日本電子-JES-VT-2型温度可変装置を用いた。

帰属. 室温における、純液体の 2-pyrrolidone と N-methyl-2-pyrrolidone の PMR スペクトルを図 1. に示した。

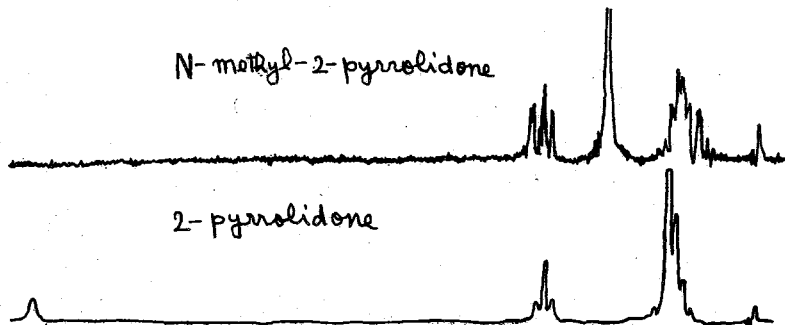


図 1.

2-pyrrolidone のスペクトルの(外部標準から) -6.58 p.p.m. の吸収線は、N-methyl-2-pyrrolidone のスペクトルでは消え、新し

く強い1本の吸収線が -1.36 p.p.m. に現われた。したがって、2-pyrrolidoneのN-H水素の吸収線は -6.58 p.p.m. に、N-methyl-2-pyrrolidoneのN-CH₃の吸収線は -1.36 p.p.m. に帰属される。高磁場側の二つの吸収線群は $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 水素によるものである。

結果と考察

濃度変化 純液体で測定した化学シフトを表1にまとめた。濃度変化による吸収線のシフトの実験結果を図2.に示した。濃度の減少にしたがい、N-H吸収線は低磁場側に 0.27 p.p.m. 移行するが、他の化学シフトには大きな変化(最大 0.08 p.p.m.)がない。このN-H吸収線の変化は酢酸²⁾の場合に似ているが、変化の大きさは2-pyrrolidoneの方が小さい。これは2-pyrrolidoneが酢酸の場合よりも弱い水素結合をしていることを示している。

四塩化炭素溶媒で希釈してゆくとN-H吸収線は幅が広くなる。これは溶媒により、弱い水素結合がきいて、会合してない分子のN-H水素が窒素の核四極モーメントの影響を大きく受けるためと考えられる。

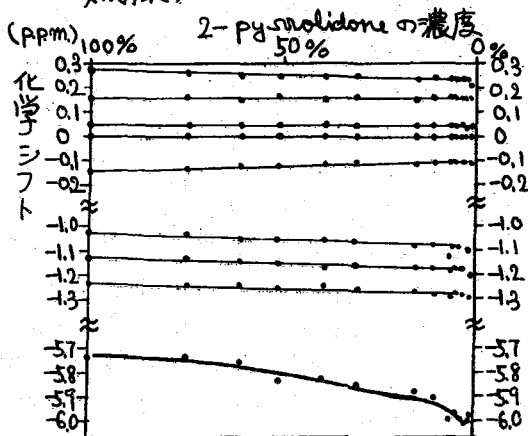
温度変化 純液体の2-

pyrrolidoneのPMRスペクトルを温度を上げて観測するとN-H吸収線は高磁場側に移動し、幅が広くなる。さらに 130°C 以上に温度を上げると線幅はせまくなる。この結果を図3. 図4. に示した。図3. からわかるように、前述の希釈の場合と同様に、N-H吸収線以外のシグナルはほとんど温度変化を示さない。N-H吸収線は 1.2 p.p.m. も高磁場側に移行する。これは

表1. 2-pyrrolidoneとN-methyl-2-pyrrolidoneの化学シフト(P.P.M.)。(外部標準は cyclohexane)

	N-methyl-2-pyrrolidone	2-pyrrolidone
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\left\{ \begin{array}{l} -0.464 \\ -0.576 \\ -0.659 \\ -0.723 \\ -0.753 \\ -0.815 \\ -0.931 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0.577 \\ -0.694 \\ -0.784 \\ -0.843 \\ -0.976 \end{array} \right.$
N-CH ₃	-1.362	
N-H		-6.575

図2. 濃度による化学シフトの変化 (基準は高磁場側の線群中一番強い吸収線)



エチルアルコールのO-H吸収線の温度による変化³⁾の場合と同じ傾向を示している。温度が上がると水素結合がきいやすくなり、会合していない分子の数が増す。したがってN-H吸収線は会合していない分子のNH

吸収線の方へ移動して、高磁場側へずれる。一方線幅は窒素の核四極モーメントの影響による線幅の広がり⁴⁾は eqQ の大きさと相関時間 τ_c で決まる。相関時間 τ_c は分子運量力により決まり、Bloembergen⁵⁾に依れば $4\pi\eta a^3/kT$ (η は粘度、 a は分子半径)となる。

したがって、温度が上がれば、窒素の核四極モーメントの影響で1本になっていたNH吸収線は幅が広くなり、最後は3本の吸収線にわかれる。しかし、130°C以上になると、線幅はせまくなる。この現象を前述のように説明することは出来ない。

糸吉論. 濃度によるN-H吸収線の低磁場側への移動から、2-pyrrolidoneは分子間水素結合をしていると結論される。さらにその移動の大きさから、水素結合の強さはかなり弱いものと考えられる。純液体の室温でのスペクトルに、N-H吸収線がかなり幅せまく現れていることから、N-H水素が分子内または隣りの分子の酸素との

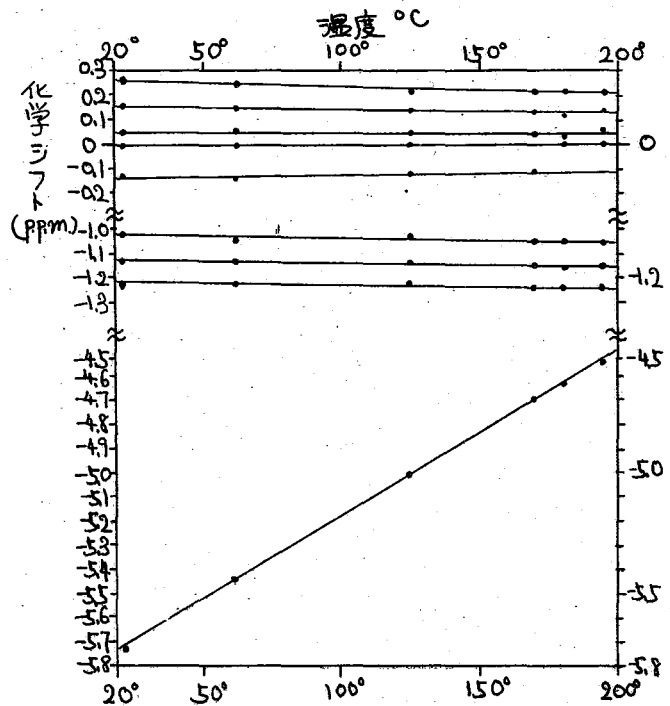


図3. 温度による化学シフトの変化 (基準は高磁場側の線群中一番強い吸収線)

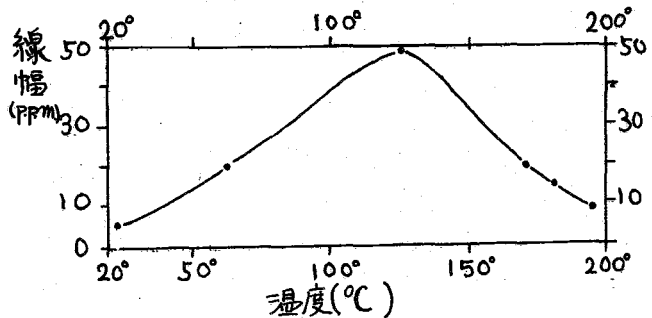


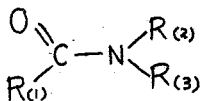
図4. N-H吸収線の線幅の温度による変化

向を移り変ることにより、窒素核スピンの水素核スピンの結合による N-H 結合の吸収多重線が / 本の吸収線になり、さらに窒素の核四重モーメントの影響等により少し広がっていると考えられる。

文献

- 1) Ohashi, Mashima, and Kubo, *Can. J. Chem.*, 42, 970 (1964).
- 2) Reeves and Schneider, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 314 (1958).
- 3) Arnold and Packard, *J. Chem. Phys.*, 19, 1608 (1951).
- 4) Pople, *Mol. Phys.*, 1, 168 (1958).
- 5) Bloembergen, Purcell, and Pound, *Phys. Rev.*, 13, 679 (1948).

窒素原子に結合した陽子の NMR シグナルは、 ^{14}N の電気的四極モーメントと周囲の電場勾配との相互作用による緩和効果のために線幅が広くなり、微細構造を観測することはできない。このため通常の NMR スペクトルから、アミドの分子内束縛回転や陽子交換などに関する十分な知見を得ることは困難である。この点を解決する方法の一つとして、 $^1\text{H}-^{14}\text{N}$ 二重共鳴によるスピントカップリングの方法があることはよく知られている¹⁾。 $^1\text{H}-^{14}\text{N}$ 二重共鳴に関しては既に 2, 3 のグループの人たちによって研究されているが、従来報告されている二重共鳴スペクトルは、スピントカップリングが不完全なために十分な解析を行うことができない。例えば、アミドをつぎのように表わすと

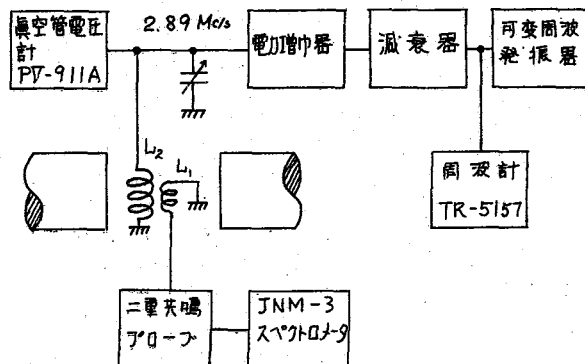


ホルムアミドでは、 NH_2 のシグナルに J_{23} による分裂線は観測されていない³⁾。また Baldeschiwiler らはアセトアミドおよび N-メチルアセトアミドについてもスピントカップリングを試みたが、NH シグナルの構造を完全に分解することはできなかったと報告している⁴⁾。ホルムアミドのスペクトル解析は Schneider らによって、 ^{15}N -置換ホルムアミドについて行われている⁵⁾。さらに彼らは化学シフトとスピン結合定数が溶媒効果をうけることも報告している。

ここでは、満足できる性能の $^1\text{H}-^{14}\text{N}$ 二重共鳴装置を試作できた⁶⁾ので、それを使用してホルムアミド、アセトアミドおよび N-メチルアセトアミドについて、 $^1\text{H}-^{14}\text{N}$ スピントカップリングを行った。その結果 NH 陽子のシグナルに、従来観測できなかった分裂線が観測でき、充分解析の行えるスペクトルが得られたので報告する。またホルムアミドおよび N-エチルホルムアミドの化学シフトおよびスピン結合定数がうける溶媒効果についても検討する。

実験

装置はオ 1 図に構成図を示したように、二重共鳴のための ^{14}N 共鳴周波数振器および二重共鳴アローフを日本電子社の JNM-3 型スペクトロメータ (40 Mc/s) に付加して使用した。 ^{14}N 共鳴周波数振器としては、使用条件と製作の容易さを考慮して、クラップ回路による可変周波数振器 (中心周波数 2.89 Mc/s) を使用した。



オ 1 図 ^{14}N 二重共鳴装置の構成

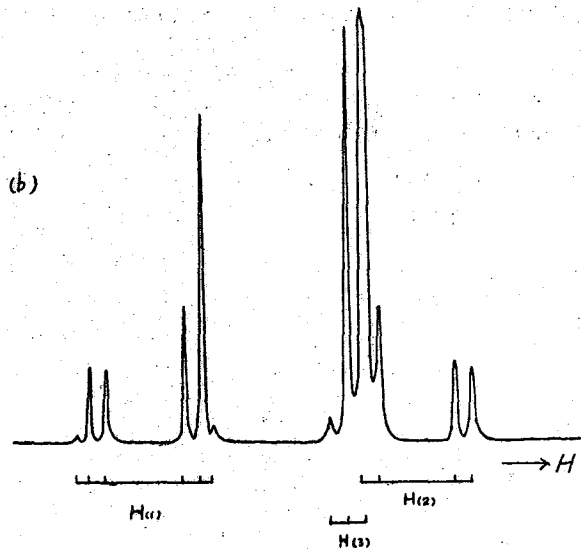
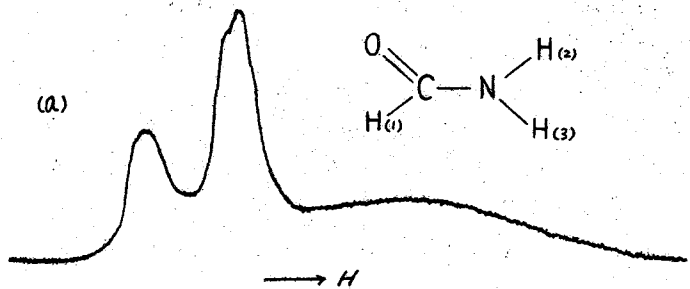
これの出力を電力増中器で、スピントカッアリンクに必要な電力にし、 ^{14}N 共鳴コイル(L_2)に供給することによって二重共鳴実験を行った。出力周波数はデジタル周波計(タケナ理研, TR-5157)で0.1 cpsまで読みとった。周波数安定度は $\pm 6 \text{ cps/hr}$, $\pm 17 \text{ cps/5 hrs}$ である。 ^{14}N 共鳴高周波磁場の大きさの目安として、コイル L_2 の端子電圧を真空管電圧計(ナショナル, PV-911A)で測定した。試料は市販特級試薬を一般的精製法⁷⁾で精製したものをを用いた。

結果と考察

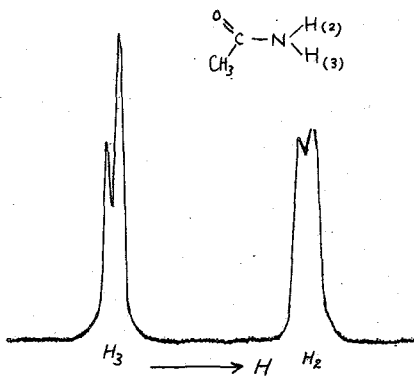
スピントカッアリンクスペクトル ホルムアミドの23.5°Cにおける通常の陽子共鳴スペクトルと、 ^1H - ^{14}N 二重共鳴スペクトルをオ2図に示す。(b)のスピントカッアリンクスペクトルをみると、CH陽子($\text{H}(\alpha)$)は低場側に6本の共鳴線を手え、 NH_2 陽子($\text{H}(\beta)$, $\text{H}(\gamma)$)のシグナルは互いに重なっていることがわかる。

すなわち $\text{H}(\beta)$ は四重線を手え、そのうちの最も低磁場側の1本が、 $\text{H}(\gamma)$ の三重線の最も高磁場側の成分と重なっていると解釈される。こゝでスペクトルをABX系として解析した結果をオ1表に示す。得られた化学シフトおよびスピン結合定数の値は、Schneiderらが ^{14}N -置換ホルムアミドで得た値とよく一致している。

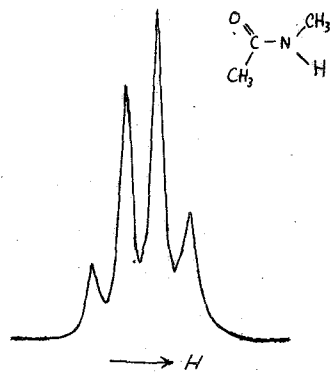
アセトアミドの13 mole%水溶液(23.5°C)およびN-メチルアセトアミド(30°C)のNH陽子の二重共鳴スペクトルをそれぞれオ3図およびオ4図に示す。アセトアミドの NH_2 陽子は、お互いの間のスピン結合によって、それぞれ二重線を手えている。低磁場側シグナルが酸素原子に対してtrans位にある陽子 $\text{H}(\beta)$ のものであることが、ホルムアミドの場合から類推される。高磁場側シグナルに比



オ2図 23.5°Cにおけるホルムアミドの(a)通常のNMRスペクトル, (b) ^1H - ^{14}N 二重共鳴スペクトル



オ3図 アセトアミドのNH₂の¹H-¹⁴N
=重共鳴スペクトル(13 mole % 水溶液,
23.5°C)



オ4図 N-メチルアセトアミドの
NHの¹H-¹⁴N=重共鳴スペクトル(
30°C)

べて他磁場側シグナルのオが分裂がはっきりしていることは、メチル陽子とのスピ
ン結合が小さいためであろう。このことから他磁場側シグナルを占める陽子は、
メチル基に対して cis 位にあると解釈されよう。N-メチルアセトアミドのNH陽
子は四重線と占めるが、これはN-メチル陽子とのスピ
ン結合によるものである。
これらのアミドのNMRパラメータをオI表に示す。

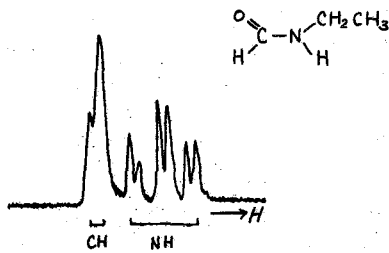
オI表 アミドの化学シフト*とスピ
ン結合定数(cps) (23.5°C)

		18 mole % ホルムアミド 水溶液	8 mole % ホルムアミド アセトン溶液		
$\nu \delta_{13}$	28.2	23.1	32.0	-221.0	-247.6
$\nu \delta_{23}$	-9.1	-14.2	-9.1	-31.0	-217.9
J_{12}	13.4	13.4	13.8		
J_{13}	2.2	2.1	2.0		
J_{23}	2.4	2.2	2.5	2.4	4.7

* 40 Mc/s ; ** 13 mole % 水溶液 ; *** 30°C

濃度効果 ホルムアミドの水溶液(18 mole %)およびアセトン溶液(
8 mole %)の23.5°Cにおける二重共鳴スペクトルをオ5図(a)および
(b)に示す。またこれらのスペクトルをABX系として解析した結果をオI表に
示す。水溶液ではH(3)の三重線は他磁場側へシフトし、H(2)の四重線から完全に分
離している。これはホルムアミドのC=Oは水分子が水素結合し、NHは水の酸
素原子に水素結合しているためと考えられる。アセトン溶液ではH(1)の他磁場側へ
のシフトがみられる。またH(1)の共鳴線の最も内側の2本、およびH(2)、H(3)の

シグナルをみると、純液体および水溶液の場合に比べ、僅かではあるが線幅の広がりが見られる。これは $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ (アセトン) 型の水素結合が形成され、 $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ (ホルムアミド) 型の水素結合が一部切断されて free C=O になるため、C-N 結合の二重結合性が減少することによるのかも知れない。H(1) の但確場側へのシフトは、N-エチルホルムアミドの高濃およびアセトン溶液におけるスペクトルにもみられるので、free C=O の形成に起因していると考えられる。N-エチルホルムアミドの水溶液のスペクトルは、室温における純液体の場合とあまり変化なく、NH の多重線と CH のシグナルが重なっている。純液体 90°C (オ6図) においては NH と CH のシグナルは完全に分離し、これら陽子間のスピン結合定数が小さい ($\sim 2.0 \text{ cps}$) ことから互いに 100 位にあると考えてよからう。

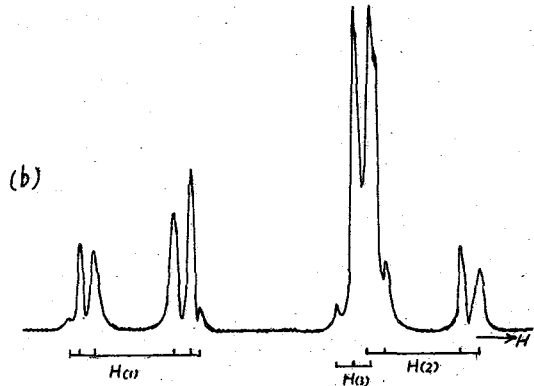
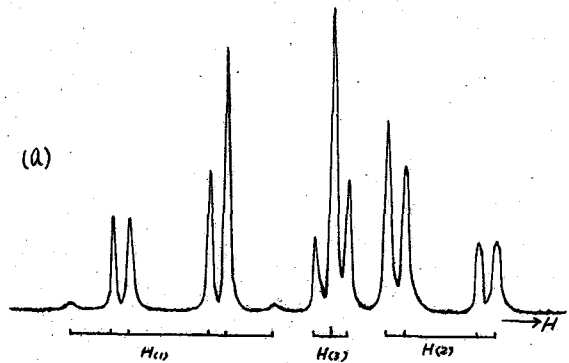


オ6図 N-エチルホルムアミドの CH および NH の $\text{H}-^{14}\text{N}$ 重共鳴スペクトル (90°C)

こ>で使用した試料において、 ^{14}N 共鳴周波数には大きな差異はみられず、 $2.889500 \pm 25 \times 10^{-6} \text{ Mc/s}$ である。これを水溶液の場合に NH 陽子交換の影響は顕著でない。

参考文献

- 1) 例えは, Roberts, "Nuclear Magnetic Resonance," McGraw-Hill Book Co. Inc., N.Y., 1959, p. 80
- 2) Baldeschwieler, Randall, Chem. Revs. 63, 81 (1963) 参照
- 3) Piette, Ray, Ogg, J. Mol. Spectroscopy, 2, 66 (1958)
- 4) Randall, Baldeschwieler, J. Mol. Spectroscopy, 8, 365 (1962)
- 5) Summers, Piette, Schneider, Can. J. Chem., 38, 681 (1960)
- 6) 亀井, 電気試験所彙報 投稿中
- 7) 例えは, a. 実験化学講座 2, b. 桑田勉, 溶剤



オ5図 23.5°C におけるホルムアミドの $\text{H}-^{14}\text{N}$ 重共鳴スペクトル, (a) 18 mole% 水溶液; (b) 8 mole% アセトン溶液

(東大理) 藤原鎮男 山本毅雄 (電通大) 荒田洋治

アミノ酸の高分解能NMRに関する研究は、従来構造化学的¹⁾ないし動力学的²⁾観
 点からアミノ酸の水溶液について行われてきたが、第三成分たゞは常磁性イオン
 を加えた時の、それとの相互作用の追求はまた重要な研究対象と考えられる。この
 観点に立つて本研究においては、アミノ酸としてグリシン、セリンをえらび、これ
 と2価の亜鉛、銅、ニッケル、コバルトおよびマンガン塩との重水溶液のNMRを室
 温、各種pH値において測定した。アミノ酸としてこの二種を選んだ理由は、グリ
 シンはすでに詳細なキレート化学的検討がおこなわれており、セリンは我々がその
 NMRスペクトルの解析をおこなっておりからである。各系の測定結果は多様でい
 ずれも興味あるものであり、たゞは以下に要説されるような特徴を示すが、本報告
 ではこのうち特にセリン-ニッケルの系においてえられた磁気共鳴的たゞに重要と
 思われる知見について詳細に報告する。

研究結果要説

常磁性金属イオンを含まない重水溶液中では、アミノ酸の-NH₂、-COOH、-OHプロ
 トンは系中に含まれるH₂Oプロトンと交換して一本になるが、または広がり強さが
 減少する。グリシンでは-CH₂プロトンが一本のスペクトルを与え、セリンでは
 -CH₂CHプロトンがAB₂スピンの系のスペクトルを与える。解析結果³⁾によれば、pH
 の上昇にしたがってAB₂スペクトルのA部はB部に対して低磁場から高磁場へシフトし、
 60McにおいてΔ_{A-B}は11.1cps (2NHCl) から-10.6cps (pH9)まで変化する。

これらの溶液に常磁性金属イオンを加えると、金属イオン濃度の増加につれて核
 スピン系の緩和時間は減少し、線中は広がるが、その様子は金属イオンの種類によ
 って大きく異なる。すなわち、同一濃度のマンガンおよび銅に比し、コバルトお
 よびニッケルはその1/10~1/100の小さな中を与えた。マンガンおよび銅では中に強
 いpH依存性がみられ、

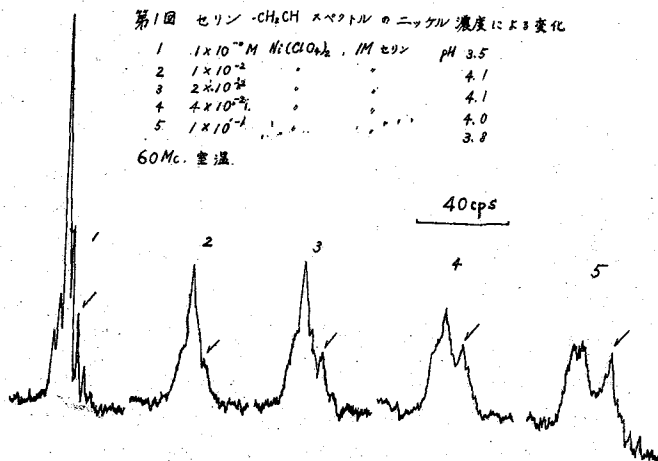
銅では高pH、マンガンは低pHにおいて中が増大した。さらに、銅イオン
 溶液ではクロロ陰イオンの効果もみられた。

個々の微細構造線の形には、さらに興味ある変化がみられる。第1図に
 ニッケルイオンの濃度に対するセリンのAB₂スペクトルの変化を示す。ニ

第1図 セリン-CH₂CH スペクトルのニッケル濃度による変化

1	1 × 10 ⁻⁴ M Ni(ClO ₄) ₂ , 1M セリン	pH 3.5
2	1 × 10 ⁻² "	4.1
3	2 × 10 ⁻² "	4.1
4	4 × 10 ⁻² "	4.0
5	1 × 10 ⁻¹ "	3.8

60Mc, 室温



ツケル濃度の増加とともに、高磁場側にピークがあらわれている。これは、微細構造線のおのおのに対する緩和時間がことなり、矢印で示した線の中が比較的広がり、にくいのであると考えられる。この点についてくわしく検討した。

理論

目的：常磁性イオンを含む溶液における NMR 吸収線の中 (T_2) および T_1 については、Solomon,³⁾ Bloembergen⁴⁾ らによって理論式がよえられており、これにもとづいた実験的研究も多い。⁵⁾ しかし、この式は核スピン系の全磁化に対する運動方程式から得られるものであり、微細構造線のない場合か、そのあいだの遷移を無視しうる場合にしか適用できません、個々の微細構造線の中を論ずることはできない。

個々の微細構造線の緩和については、清水ら⁶⁾ の AB_2 系に関する計算などがあるが、これは核スピン系内部の相互作用による緩和を主として扱っている。本報では核スピン系外（ここでは電子スピン）からの擾動による AB_2 核スピン系の緩和をとりあつかい、個々の吸収線の中を論ずる。

AB_2 スペクトルには、 B_2 部分の波動函数が反対称であるふたつの状態の間の遷移が1本あるが、これらの状態から他の状態への、外部からの擾動によって引きおこされる遷移は、擾動の種類にもよるが、一般に起りにくいので、この吸収線の中は他の線に比較して擾動による広がりかたが少なくと予想される。また、擾動の種類および大きさによってこれらの線の広がりかたがことなるので、たとえば錯体内における配位子の立体配置、電子スピンの相互作用の種類などに関する知見もえらるはずである。

なお、このようにして反対称遷移線の中が狭くなることについては、Anderson⁷⁾ がはじめに指摘し、気体においては $AA'XX'$ スピン系スペクトルの回転-核スピン相互作用について Baldeschwieler⁸⁾ らが同様の効果を見出している。

一般論：擾動をうけない核スピン系のハミルトニアンを \mathcal{H}_0 、おなじく核スピン系外（格子系）のハミルトニアンを \mathcal{H} 、擾動のハミルトニアンを \mathcal{H}' とする。全系のハミルトニアン \mathcal{H}_T は、

$$\mathcal{H}_T = \mathcal{H}(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H} + \mathcal{H}') \quad (1)$$

ここでは、外部磁場の方向を z 軸にとると、

$$\mathcal{H}_0 = -\nu_A I_{Ax} - \nu_B I_{Bx} - \nu_C I_{Cx} + J_{AB} I_A \cdot I_B + J_{AC} I_A \cdot I_C + J_{BC} I_B \cdot I_C \quad (2)$$

$$(\text{但し、}\nu_A = \nu_C, J_{AB} = J_{AC})$$

であり、 \mathcal{H} は、電子スピンの関しては外部磁場によるゼーマンエネルギー以外の項を無視すれば、

$$\mathcal{H} = \nu_0 S_z + \mathcal{F}_z \quad (3)$$

(但し、 \mathcal{F}_z は電子スピン演算子を含まない格子系の演算子)

擾動として電子スピンの核スピンの双極子相互作用およびスクラー結合相互作用をとると、

$$\mathcal{H}' = H_{Ax} I_{Ax} + H_{Ay} I_{Ay} + H_{Bx} I_{Bx} + H_{By} I_{By} + H_{Cx} I_{Cx} + H_{Cy} I_{Cy} + H_{Cz} I_{Cz} \quad (4)$$

$$H_{Ax} = J_A S_z + \frac{\gamma_A \gamma_0 k}{r_A^3} \left[S_x - \frac{3Z_A(S_x I_A + S_y I_A + S_z I_A)}{r_A^2} \right] \text{ etc.} \quad (5)$$

のようにかける。ここで J_A は核 A と常磁性イオンの電子のスカラ結合定数、 r_A はその間の距離であり、 S (S_x, S_y, S_z) は電子スピン演算子であるが、これらはそれぞれ化学交換、分子運動、電子スピン緩和などによってランダムに変わる。このとき核スピン系の磁化の横成分 $M_x(t)$ のしたがう運動方程式は

$$\frac{dM_x(t)}{dt} = i [y_L, M_x(t)] \quad (6)$$

であり、吸収スペクトル $I(\omega)$ はこれから

$$I(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} G(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (7)$$

$$G(t) = \text{tr} \{ M_x(t) M_x \} \quad (8)$$

によって求められる。

$$\text{ここで } y_L(t) = e^{i\mathcal{H}t} y_L e^{-i\mathcal{H}t} \quad (9)$$

$$M_x^*(t) = e^{-i\mathcal{H}t} M_x e^{i\mathcal{H}t} \quad (10)$$

を定義し、① 格子系の温度は十分高い。② $y_L(t)$ の相関時間は十分短かく、 $\overline{y_L^2} \tau^2 \ll 1$ が成立つ。③ ω_{ab} (下で定義する) 以外の遷移エネルギーは、 ω_{ab} に完全に一致するか、さもなければこれから $\overline{y_L^2} \tau^2$ 以上はなれている。ことを仮定して、上の方程式(6)を展開して時間に関する2次の擾動項までとると、

$$\frac{dM_{x,ab}^*}{dt} = \sum_{\omega_{ab'} = \omega_{ab}} R_{aba'b'} M_{x,ab'}^* \quad (11)$$

の形にかける。但し、 y_{L0} の固有状態を $|a\rangle, |b\rangle, \dots$ として、これを基底として行列表示した結果が(11)式であり、格子系についてはすべての自由度について等しい重みを与えたアンサンブル平均をとっている。これを上線 $\overline{\quad}$ でしめす。 ω_{ab} は $(a|y_{L0}|a) - (b|y_{L0}|b)$ 、すなわち擾動をうける前の遷移エネルギーである。実際には、 $y_L(t)$ のなかの、格子系についての演算子 $H_{Ax}(t)$ などは、(5),(9)のように具体的に定義せず、時間のランダム函数としてその相関函数だけを与える半古典的な取り扱いも可能である。

ある吸収線 ω_{ab} が、他の線から十分はなれている場合は、方程式(11)は1次元となる。

$$\frac{dM_{x,ab}^*}{dt} = R_{ab,ab} M_{x,ab}^* \quad (12)$$

となる。これを用いて、(10),(8),(7)をつかうと、 $I(\omega)$ は ω_{ab} の近くでは、 $\frac{1}{T_{2,ab}} = -R_{ab,ab}$ の Lorentz 型曲線になることがわかる。 $R_{ab,ab}$ の内容は、

$$\begin{aligned} -R_{ab,ab} = & \int_0^{\infty} \{ (a|y_L(t)|a) - (b|y_L(t)|b) \} \{ (a|y_L(t-\tau)|a) - (b|y_L(t-\tau)|b) \} d\tau \\ & + \int_0^{\infty} \sum_{c \neq a} \frac{(a|y_L(t)|c)(c|y_L(t-\tau)|a)}{e^{i\omega_{ac}\tau}} d\tau \\ & + \int_0^{\infty} \sum_{c \neq b} \frac{(b|y_L(t)|c)(c|y_L(t-\tau)|b)}{e^{i\omega_{bc}\tau}} d\tau \quad (13) \end{aligned}$$

である。第二・第三項の虚数部分は小さいので省略し、積分の下限を $-\infty$ として係数 $\frac{1}{2}$ をつけると

$$\frac{1}{T_{2,ab}} = \frac{1}{T_{2,ab}'} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{t_a} + \frac{1}{t_b} \right)$$

とかける。 $T_{2,ab}'$ は (13) 式の右辺第一項の逆数で、 $g_i(t)$ の時間変化が小さいときのいわゆる“断熱的 T_2 ” であり、 t_a, t_b はそれぞれ |a>, |b> 状態から他の状態への遷移確率の逆数すなわちこの状態の“寿命”である。

AB₂系への適用: (2) のハミルトニアン¹⁾の固有函数は、つぎの8個である。

a) $\alpha\alpha\alpha$

b) $\frac{1}{\sqrt{2}} \cos\theta_+ \alpha(\alpha\beta+\beta\alpha) + \sin\theta_+ \beta\alpha\alpha$ c) $-\frac{1}{\sqrt{2}} \sin\theta_+ \alpha(\alpha\beta+\beta\alpha) + \cos\theta_+ \beta\alpha\alpha$

d) $\frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(\alpha\beta-\beta\alpha)$

e) $\cos\theta_- \alpha\beta\beta + \frac{1}{\sqrt{2}} \sin\theta_- \beta(\alpha\beta+\beta\alpha)$ f) $-\sin\theta_- \alpha\beta\beta + \frac{1}{\sqrt{2}} \cos\theta_- \beta(\alpha\beta+\beta\alpha)$

g) $\frac{1}{\sqrt{2}} \beta(\alpha\beta-\beta\alpha)$

h) $\beta\beta\beta$

ここに、 $\sin\theta_{\pm} = \sqrt{\frac{1 - \frac{1}{2} \mp \frac{1}{4} \lambda}{1 \mp \lambda + \frac{9}{4} \lambda^2}}$, $\lambda = \frac{J_{AB}}{V_B - V_A}$

これらの固有函数と式(4),(9)を式(13)に代入して、9本の許容遷移に対する $\frac{1}{T_2}$ を求めた。これらは一般に λ および相関函数 $G_{ij,kl}(\tau) = \overline{H_{ij}(t) H_{kl}(t-\tau)}$ の穏やかな函数となるが、これが t によらないこと、及び $G(\tau) = G(-\tau)$ を仮定すると、“反対称遷移” $|p\rangle \rightarrow |q\rangle$ については下のような簡単な形になる。

$$\frac{1}{T_{2,pq}'} = \int_0^{\infty} G_{AR,AR}(\tau) d\tau = \int_0^{\infty} \overline{H_{AR}(0) H_{AR}(\tau)} d\tau$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{T_p} + \frac{1}{T_q} \right) = \int_0^{\infty} \frac{1}{2} \overline{F_1(0) F_1(\tau)} d\tau + \int_{-\infty}^0 \frac{1}{2} \left\{ \overline{F_2(0) F_2(\tau)} + \overline{F_3(0) F_3(\tau)} \right\} \left(e^{i\omega_+ \tau} + e^{-i\omega_- \tau} \right) d\tau$$

但し、 $F_1(t) = H_{Bx}(t) - H_{Cx}(t)$, $F_2(t) = H_{Bx}(t) - H_{Cx}(t)$, $F_3(t) = H_{By}(t) - H_{Cy}(t)$.

これから、 $\frac{1}{T_{2,pq}}$ が λ によらないこと、および核 B および C における“局所磁場”が同一であれば、“寿命”は無限大であることが直ちにわかる。 λ の値、相関函数のかたち等に適當な仮定をおいた上、他の遷移についても論ずる。

文献 1) S. Fujiwara et al., B.C.S.J. 32, 344 (1964), *ibid.*, 35, 1658 (1962), 36, 578 (1963)

2) M. Sheinblatt, JCP. 36, 3103 (1962)

3) I. Solomon, Phys. Rev. 99, 559 (1955)

4) N. Bloembergen, J.C.P. 27, 572 (1957)

5) N. Bloembergen et al, JCP. 34, 842 (1961)

6) 清水博, 学位論文 (1961)

7) W.A. Anderson, Phys. Rev. 102, 151 (1956)

8) J.D. Baldschwieler et al, J.C.P. 38, 226 (1963)

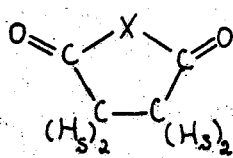
九大工

松尾 拓

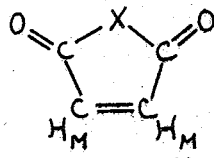
1. 緒言 上記の5員環状イミド類は極めてありふれた形の化合物であるが、その電子状態に関しては構造化学的に系統立つた知見が未だに得られていない。演者は先にこれらの化合物の赤外におけるカルボニル基の吸収¹⁾及び電子スペクトル²⁾について研究し、それらの系統的变化を窒素原子の電子対の非局在化に及び置換基の影響と云う立場から解釈した。ここでは更にこれらの化合物のNMRスペクトルより得られる資料を基として考察を加え、これらの系の構造に関する統一的理解を深めんとしたものである。

2. 実験 試料としては既報の方法¹⁾で合成した各化合物をアセトニトリル或はジオキサンに溶解して測定に供した。内部標準にはシクロヘキサン及びTMSを用いた。スペクトルの測定はVarian A-60 NMR Spectrometer (60 MC) に温度可変プローブを取付けて行った。測定温度は特に断らない限り室温である。温度変化の実験には同じくVarian社製の附属装置を使用した。

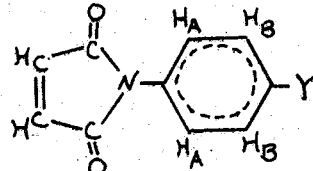
3. 結果及び考察 アセトニトリル中約2モル%の溶液で室温において測定した結果を表I及び表IIに示す。表中に用いられた略号の意味は次の通りである。



(スクシニミド類)



(マレイミド類)



(スクシニミドでも同様)





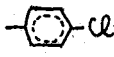
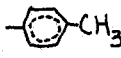
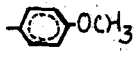
表I. イミド骨格プロトンの化学シフト

X	$\nu(H_S)$	$\nu(H_M)$
>O	175.0	427.0
>NH	157.5	401.0
>N-(H)		401.0
>N-C ₂ H ₅	154.0	403.0
>N-CH ₂ -	159.0	407.0
>N-	167.0	414.0
>N-	166.0	415.0
>N-	166.0	413.0
>N-	165.0	413.0

但しシフトはTMSシグナルの位置を原点とし、磁場側へのシフトを正の方向としてcps単位で表示した。測定精度は相対的に1 cps迄信頼できる。更にイミド類のスペクトルを比較検討する基準として、それぞれ該当する酸無水物の化学シフトも表中に収めた。これらの化学シフトに対する稀釈の影響は教例に於いて表IIIに示された通りであり、イミド骨格の5員環にある水素、 H_S 及び H_M に関しては表Iの測定値に補

正を加えず直接比較検討し得る事が分る。一方アリール型の置換基にある水素の

表II. 置換基にあるプロトンの化学シフト

置換基	スクシンイミド	マレイミド
-C ₂ H ₅	CH ₂ : 206.0 CH ₃ : 63.5	CH ₂ : 209.3 CH ₃ : 67.0
-CH ₂ - 	CH ₂ : 276.0  : 438.5	CH ₂ : 278.0  : 438.0
	図 I (a)	図 I (b)
	H _A : 435.9 H _B : 450.1	H _A : 441.6 H _B : 449.4
	CH ₃ : 143.0 H _A : 428.5 H _B : 437.5	CH ₃ : 143.0 H _A : 433.4 H _B : 437.6
	CH ₃ : 229.0 H _A : 429.4 H _B : 421.6	CH ₃ : 230.0 H _A : 432.8 H _B : 422.2

表III. H_B 及び H_M の化学シフトに対する
希釈の影響

化合物	濃度 (モル%)	$\nu(H_B, H_M)$
無水コハク酸	0.88	174.5
	3.0	175.0
スクシンイミド	1.4	157.5
	3.1	158.0
N-フェニルスク シンイミド	0.69	167.0
	2.2	165.0
無水マレイン酸	1.6	427.0
	5.0	427.5
マレイミド	0.91	401.0
	3.3	402.0
N-(p-700フェ ニル)-マレイミド	0.72	415.0
	5.0	414.0

た所, それぞれ 189 ± 1 cps, 185 ± 1 cps であり, 酸無水物のカルボニル基がイミド
のそれよりも電気陰性度が高い事を示している。これは明かに上の予想と一致す
る。又この場合 H_M の化学シフトがイミドで 26 cps 高磁場側へ移るが, これは
 $J_{C^{13}-H}$ と隣接基の電気陰性度との関係³⁾, 及び化学シフトとの関連⁴⁾ と考え合せると

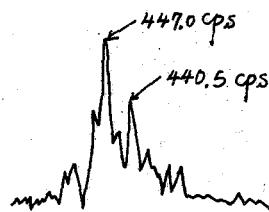


図 I (a). N-フェニルスクシンイミド
におけるフェニル基のシグナル

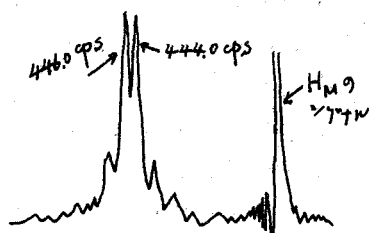


図 I (b). N-フェニルマレイミド
におけるフェニル基のシグナル

化学シフトに対する希釈の影響
は H_B 及び H_M に対するそれよ
り若干大きいが, 表IIの測定値
はまだ補正を必要としない濃度
で求められている。

酸無水物からイミドへの構
造の変化に伴って, カルボニル
基が共有結合性よりイオン結合
性を帯びて来る事は当然予想さ
れる。この事は赤外における
カルボニル吸収帯が長波長側に
移って来る事で確かめられる。¹⁾
NMR スペクトルにも又同様な
効果が期待される。実際, 無
水マレイン酸, 及びマレイミド
の H_M について $J_{C^{13}-H}$ を測定し

ほぼ等しい値である。一系無水コハク酸とスクレンイミドの場合 H_S の化学シフトに 18 cps の変化が生じない。これは $O=C-CH_2-CH_2-C=O$ 系のカルボニル基の最低非占有エネルギー準位は $O=C-CH=CH-C=O$ 系のそれと比べて高い所にある⁵⁾ のでカルボニル基の電子吸引力が弱く、従つて窒素原子からカルボニル基への電子対の非局在化が少なくなる為であろう。イミドの水素をエチル基で置換した場合、単にカルボニル基の電気陰性度に反ぼす効果のみ考へれば高磁場側へ移る筈がある。 H_S の化学シフトはこの予想通りの方向に 3.5 cps 動くが H_M の方は若干ながら逆の方向へ移り、他の効果を併せ考へるべき事が分る。演者は先にマレイミドの系において置換基を水素、アルキル基、アリール基と換るに従つて $n \rightarrow \pi^*$ 遷移のエネルギーが減少する事を指摘した²⁾。これは当然カルボニル基の異方性に変化をもたらす筈である。更にマレイミド系では窒素を含む 5 員環にある環電流が考へられる。これらの効果は共に常磁性であり、エチル置換に際しての H_M の化学シフトの変化の方向と一致する。定量的な値については目下検討中である。エチル基をベンジル基に換えた時は H_S, H_M 共に 4~5 cps 低磁場へ移る。この差を全部フェニル基中の環電流によるものとし、Johnson 等の計算⁶⁾ を使用すれば、向題の水素がフェニル基と同一平面にあるとして環の中心から約 8 \AA 離れている事になる。置換基がアリール基である場合は環電流(アリール基中の)の効果が一層強く現れる。Lambroso 等によれば N -フェニルスクレンイミドのフェニル基とイミドの 5 員環は同一平面上にあり共通の対称軸を有している⁷⁾。この条件下では H_S はフェニル基の中心より 6 \AA 離れている事になり Johnson 等の計算値⁶⁾ からは低磁場側へ 8.4 cps だけのシフトを来す筈である。実測値は N -エチルスクレンイミドのそれより 12 cps 程低磁場側であり計算値より若干大きい。 N -アリールマレイミドの場合でも同様であり、この余分のシフトは部分的にはカルボニル基の異方性の変化及びイミド環中の電流に起因するものである。更に、 N -(*p*-トリル)-マレイミドを干オキサン中で測定した所、 H_M の化学シフトは 70°C で室温のそれより 2 cps 高磁場側へ移る。これより見て、室温においてはこれらのアリール基はイミドの 5 員環とほぼ同一平面内に止まつて居るものとして支障ないであろう。

スクレンイミド類とマレイミド類の置換基にある水素の化学シフトの違いを決める根本的原因は $O=C-CH=CH-C=O$ の電子吸引力が $O=C-CH_2-CH_2-C=O$ のそれより強力な事である。エチル基の CH_2 によるシグナルがマレイミドに付いた方が 3 cps 余低磁場側に見られ予想と一致する。同じエチル基中の CH_3 のシグナルに見られる差異は然し乍らカルボニル基からの直接的影響によるものである。ベンジル基の CH_2 に代つてエチル基の CH_2 の場合と同様の効果が見られた。アリール基置換の場合でも同様の議論が成立する。フェニル基そのものの場合は図 1 に見られる様に簡単な比較は出来ないが、パラ位に置換基があるアリール基の場合は近似的に AB 型として解析され充分細かい比較が可能である。*p*-クロル及び *p*-メチルフェニルの場合、明かに高磁場側のシグナルが窒素に対しオルト位にあ

る水素によるものであり、電子吸引性の弱いカルボニル基を有するスクレンイミド系がマレイミド系より約5~6 cps 高磁場側である。メタ位の水素の化学シフトは両系と同一である。パラ位にメトキシル基が付いた場合はその強力な電子供与性の為にp-アニシジンではアミノ基に対しオルト及びメタ位の水素の化学シフトが極めて接近し図2(a)に示すシグナルを与えるが、N-(p-メトキシルフェニル)-スクレンイミド及びマレイミドでは、それぞれ図2(b)及び(c)に示す様に次第にシグナルの間隔が大きくなるのが認められる。AB型として解析の結果は高磁場

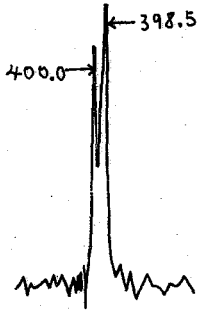


図2(a). p-アニシジン

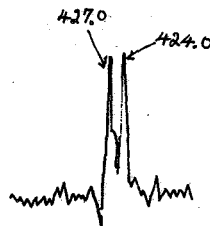


図2(b). N-(p-メトキシルフェニル)-スクレンイミド

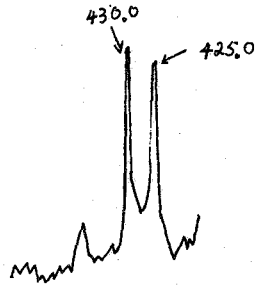


図2(c). N-(p-メトキシルフェニル)-マレイミド

側の化学シフトがマレイミド、スクレンイミド両系に共通なものである事を示す。従つて窒素に対しオルト位の水素の化学シフトはメタ位のそれより低磁場側である事が分る。

4. 文献

- (1) T. Matsuo, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 印刷中 (1964年11月号掲載予定).
- (2) T. Matsuo, *ibid.*, 投稿中.
- (3) N. Muller and D.E. Pritchard, *J. Chem. Phys.*, 31 1471 (1959).
- (4) G.S. Reddy and J.H. Goldstein, *ibid.*, 38 2736 (1963) 及びその引用文献.
- (5) T. Matsuo, 未発表.
- (6) C.E. Johnson, Jr., and F.A. Bovey, *J. Chem. Phys.*, 29 1012 (1958).
- (7) A. Arcoria, H. Lumbroso and R. Passerini, *Bull. soc. chim. France* (1959) 754.

日本原子力研究所

山口一郎・早川直宏

I. 緒言

本年の化学会年会においては、パラ置換トルエンの環プロトン向の分子内化学シフトに対する溶媒効果を、主として反作用電場の効果に着目して考へる立場から、アセトンと四塩化炭素の混合溶媒系について測定し、報告をおこなった。

その後、同様な測定を、メタノールと四塩化炭素の混合溶媒系についておこなひ、前報の結果と共に、このような系における溶媒効果が、どのような原因により起り、それらによつてどの程度、測定した分子内化学シフトを説明できるかの考察を試みた。

II. 実験

測定した溶質は、パラ置換トルエン $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-X}$ で、置換基 X として、 NO_2 , CN , Br , OH , OMe , NH_2 , NMe_2 のものを扱った。これら溶質は、特級試薬を蒸留や昇華により精製して用いた。

溶媒としては、メタノールと四塩化炭素との混合溶液を用いた。これらは、尖を特級試薬を蒸留して用いた。混合液は、七種類の混合比のものを作り、これに溶質を5モル%前後溶解し、テトラメチルシランを加へて試料管を封入した。

異なる混合比の溶液七種については、精製したベンゼンを標準にとり、Qメーターと同波数カウンターを用いて透電率の測定をおこなった。

このような溶液系では、唯一種の溶媒を用いることによつて、溶質自身の性質の変化を最小限に止めることができると思はれる。

NMRスペクトルの測定は、バリアンのNMRスペクトロメーターによつておこなひ、共鳴周波数は56.4 Mc/s, 測定温度は23°Cであった。

スペクトルの化学シフトは、^{測定}サイドバンド法によつておこなひ、周波数は、同波数カウンターにより讀取った。

III. 実験結果

パラ置換トルエンにおいて、メチル基に対してオルト位のプロトン共鳴の化学シフトを δ_o , メタ位のを δ_m とし、分子内化学シフトを次式で定義する。

$$\Delta\delta = \delta_o - \delta_m$$

Buckingham の反作用電場効果の近似式を、この一連の分子に適用すると、この効果による分子内化学シフトとして次式が与えられる。

$$\Delta\delta_R = 2 \times 10^{-12} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 2.5} \frac{\mu}{\alpha} \quad (1)$$

ϵ は媒質の透電率、 μ は溶質分子の双極子能率、 α は、溶質分子を含む球形空間の分極率である。ここで $\vec{\mu}$ は、その分子のベンゼン環平面内にあり、向題のプロトン

の C-H 結合の方向と、夫々 60° , 120° の角をなして ϵ と仮定した。

測定した分子内化学シフト $\Delta\delta$ を、 $P = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 25}$ に対してプロットし、最小二乗法により、これらを結ぶ直線を求めると、夫々の溶質に対して、次式が得られる。

X = NO ₂	$\Delta\delta = -0.277 P + 0.826$	ppm.
CN	$\Delta\delta = -0.074 P + 0.251$	
Br	$\Delta\delta = -0.101 P + 0.339$	
OH	$\Delta\delta = 0.078 P - 0.292$	
OMe	$\Delta\delta = 0.054 P - 0.294$	
NH ₂	$\Delta\delta = 0.450 P - 0.477$	
NMe ₂	$\Delta\delta = 0.194 P - 0.395$	

$|\Delta\delta|$ の値は、 ϵ の増加に従って減少して行く。

環アロタン全体のスペクトルの化学シフトは、溶媒が四塩化炭素からメタノールに変化する際に、徐々に低磁場側に 0.05 乃至 0.1 ppm 程度移動する。これは、溶質濃度が同じ 5 モル% であっても、メタノール溶液の場合には、溶質の占める容積の割合が、四塩化炭素溶液におけるよりも増加して居り、ベンゼン環の磁気異方性効果が大きくなっていくためとみられる。全体として、これら環プロトンのシフトには、顕著な変化は見られない。

メタノールの OH プロトンの化学シフト変化は、夫々の溶質によって、多少変化の仕方に相違がみられすが、大凡、メタノールと四塩化炭素のみの系の濃度変化曲線のまわりにある。溶質が、パラクレゾールの場合には、二種類の OH の交換によって、特異なシフト変化を示すが、パラトルイエンの場合には、NH₂ プロトンと OH プロトンとの間に交換がおこなわれているにも拘わらず、シフト変化は、プロトンの交換のなす系と略同じである。

メチルシグナルのシフトは、溶媒変化に略無関係である。

IV. 実験結果の考察の進め方

このよきな系はついで考えられる溶媒効果としては、次のよきなものに掲げられるだろう。

1) 反作用電場効果

置換基または分子全体として持つ電気能率のために、媒質に分極が起り、これが問題とするプロトンの位置に特異の電場を作って、分子内の化学シフトに影響をおよぼす。この効果は、媒質の誘電率によって変化する。

2) 溶質分子の極性化

媒質分子の極性により、或いは反作用電場の作用により、溶質分子内での電子分布の移動が起り、分子の極性に変化を生じる。従って、これにより、分子全体、あるいは分子内の特定の基の双極子能率に変化を生じ、これの作る分子内電場の変化により、分子内化学シフトに変化を生じさせる。

3) 溶質分子内の誘起効果の変化

分子内の特定の基が、媒質と相互作用をすれば、この基の誘起効果に変化

を生じ、これが分子内化学シフトに変化を与える。

4) 溶媒分子の共鳴構造寄与の変化

極性溶媒分子により、ある分子では、キノイド型共鳴構造の寄与が増加することにより、分子内化学シフトに変化を与える。

5) 配向性相互作用

溶媒分子と溶媒分子とが、特定の向きに配向することによる反磁性的異方性効果により、分子内化学シフトに変化を生ずる。

6) 分散効果

溶媒分子の受ける環境の溶媒分子の割合が変化することにより、分散効果に変化が生じる。やはり、異方性のある相互の接近の仕方が考へられなければならない。

少くとも以上のような原因について検討してみることが必要であると思われる。それで、この報告では、どのような手順で考察を進めてゆかを進べると、まず第一に、1) 反作用電場効果について考察してみる。Buckinghamの近似理論式による値と比較して、これとの差異の大きさを、夫々の溶媒分子および、アセトンと四塩化炭素の系の場合と比較してみる。次に、

2) 理論式との差、および、アセトンと四塩化炭素の系の場合との差異が、どのような意味をもつて検討する。

V. 考察

まず、反作用電場効果の Buckingham の理論と、実験値とが、どのような差異を見せかを調べてみる。測定した分子内シフトと、還元率を含む変数 P との間の関係を示す式は、次のように書ける。

$$\Delta\delta = AP + B \quad (2)$$

B は媒質に肉づのなれ、溶媒分子に固有な分子内化学シフトとみることが出来る。(2) 式を (1) 式と比較すると、もし分子内化学シフトを起す効果が、反作用電場効果のみであるならば、 A は次の値でなければならぬ。

$$A_{\text{theor.}} = 2 \times 10^{-12} \mu/\alpha \quad (3)$$

(3) 式の右辺は、 μ と α が知られれば計算で分子量である。

μ は、各溶媒分子についての測定値があるが、Buckinghamの球空洞の近似式に対して、その値のまゝ用いることは、多少疑問が残るが、ここでは、そのまゝ用いることにする。一方分極率 α は、Clairmont-Massattaの式を用いて、一応値を定めることができる。此の場合も、球空洞が一様 α の値をもつていると考えをわけ、非等質に粗い考え方をとるべきを得ない。

このような μ , α の値により求めた $A_{\text{theor.}}$ を実験値 A_{obs} と比較すると、次頁の表のようになる。アセトンと四塩化炭素の混合溶媒系で得られた結果も併記する。

この結果より次の事柄が云へる。

1) メタノール系でアセトン系と比して大きく変化してゐるのは、 $X = \text{NO}_2, \text{Br}, \text{OH}, \text{NMe}_2$ であり、 $X = \text{CN}, \text{OMe}, \text{NH}_2$ はは余り大きな変化がみられない。

2) アセトン系で、
Aの比が ~ 2 のものは、 $\times 9$ ノール系で ~ 1 程度になつてゐる。(X = NO₂, Br, OH)

3) $\times 9$ ノールのOHと水素結合を作るとみられる基をもつ分子では、Aの比が、アセトン系の場合に比して著しく小さくなつてゐる。(X = NO₂, Br, OH)

4) 極性の媒質により、分極を強められ易いとみられる溶復分子では、Aの比の値が大きいの。(X = NO₂, NH₂, NMe₂)

5) 媒質により、余り分極効果をもたないと思われ基をもつ分子では、Aの比の値は、0.35程度であり、 $\times 9$ ノール系とアセトン系で殆ど変化してゐない。(X = OMe, CN)

以上の総合的な結果から考へられることは、Buckinghamの近似理論で論じられる限りにおいては、 $A_{theor} \times 0.3$ 程度の値が、略純粹に、反作用電場効果の寄与であらうと考へられる。これよりの偏差は、一応媒質の誘電率に肉味した何等かの原因に基因する効果とみるのが妥当であらう。

一方、今研究してゐる分子は、どれも稍長細い構内体とみられる。従つて、こゝでの取扱ひで假定された球形空洞の近似は、余り良くないかも知れぬ。しかし種内体空間としてのDiehl-Freemanの取扱ひを適用してみても、著しい改善は見られなかつた。今問題としてゐる分子は、同一系統の分子であり、分子形が極めて類似してゐるから、球形空洞の近似による誤差も、この一連の分子に対しては、同一傾向を辿るものと見られるであらう。従つて、問題を定性的に取扱ひ限りにおいては、このよな近似は、大きな不都合を生へないと思つて、以下の論議を進めたい。

次に問題となるのは、極性媒質分子による溶復分子の分極の効果である。これは溶復分子全体が一様に分極される場合と、溶復分子内の特定の基が著しく分極される場合とがあるであらう。前者の場合には、反作用電場の近似の中においても考へられてゐる分極であるが、こゝで考へようとするのは、分子内の電子分布変化による直接的なプロトン遷移への効果である。この場合は、一般的に考へて、実験結果の $\Delta\delta$ と反する傾向を不矛盾である故、主たる効果であるとは考へ難い。

後者の場合は、そのよに分極された基の電気双極子の変化による電場効果の変化によるものと、その基の誘起効果、共鳴効果の変化により、分子の他の部分に影響をおよぼすものとが考へられる。また基の電子構造の変化により、これの磁気異方性効果も変化し、これによる寄与もありたうが、この効果については、各置換基の磁気異方性のデータに乏しい現在、考へることができないのは残念である。この基の極性比の効果によつても、実験の $\Delta\delta$ と相反する傾向を生ずることになり

X	MeOH-CCl ₄			Acetone-CCl ₄	
	A _{theor}	A _{obs}	A _{obs} /A _{theor}	A _{obs}	A _{obs} /A _{theor}
NO ₂	-0.205	-0.277	1.35	-0.451	2.20
CN	-0.217	-0.074	0.34	-0.042	0.19
Br	-0.105	-0.101	0.97	-0.226	2.15
OH	0.078	0.078	1.00	0.144	1.85
OMe	0.161	0.054	0.34	0.046	0.29
NH ₂	0.095	0.450	4.74	0.436	4.59
NMe ₂	0.091	0.194	2.14	0.141	1.55

$0.3 \times A_{\text{theor}}$ の残部を説明することは難かしい。

メタノールと水素結合を作るとみられる溶質分子では、アセトン系媒質における場合に比して、 A の比が略半分になっていることは、顕著な結果である。これは、アセトンでは、唯単に強い極性媒質として働くのに対し、メタノール分子は、極性媒質としての他に、不対電子をもった原子と水素結合を形成し、これにより、アセトン系との間に差異が生ずるものと考へられる。

トルイエンでは、 A の比が著しく大きく違さず。(NH₂, NMe₂ 基が、ベンゼン環面外に曲ったピラミッド構造をとっていると考えると、 A の比は一般大きくなる。) しかし、アセトン系とメタノール系とで強ど変化してはいない。また $X = \text{NMe}_2$ では、 A の比は、メタノール系で大きな値を示している。これらのことは、以上のよる説明から見るとは、異常であり、更に何等かの効果を考慮しなければ説明できないであろう。

Ⅳ. 結 語

パラ置換トルエンの環プロトン間の分子内化学シフトが、媒質の変化により、如何に影響を受けるかを、媒質の誘電率の函数として測定し、Buckinghamの反作用電場効果の近似が、どの程度妥当性があるかを検討した。その結果、この分子系においては、近似理論値の30%程度が、略等なるこの効果の寄与ではないかと見られる結果を得た。

測定された化学シフトの中、 $0.3 \times$ 反作用電場効果で説明できない量の主な部分には、恐らく、極性媒質による溶質分子の極性化によるものと考へられるが、未だ完全な説明結果の傾向を説明する結論を得ていない。

特に媒質分子と水素結合を作るとする分子の場合は、水素結合の効果は、大きく効いてくるものと考へられる。

尚、置換基が、NH₂, NMe₂ の場合には、以上のよる説明の立場からは、挙動は異常であり、更に別の効果を考へる必要がある。

これら不明の事および、全体的に、より定量的な説明を与へるためには、更に、性質の異なる溶媒を用いて測定をおこなう必要がある。

アルキルアルミニウムのNMRスペクトル

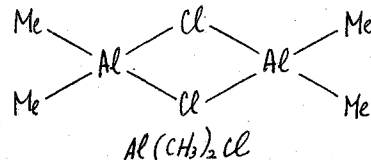
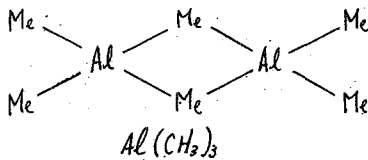
の溶媒効果(第一報)

Al(CH₃)₃ および Al(CH₃)₂Cl

東京工業試験所

山本 修 ○鈴木 昭夫, 早水 紀久子

トリメチルアルミニウムとトリエチルアルミニウムを誘導体は、液相では bridge 構造をもった二量体として存在していることが、種々の手段によって明らかにされ、次のような構造が提出されている。



これらに化合物のNMRスペクトルは、常温においては、いずれも single line を与えるが、約 -75°C 附近の温度においては、Al(CH₃)₃ のスペクトルは強度比 1:2 の 2本の線に分れ、Al(CH₃)₂Cl のスペクトルは依然として single line のまゝである。このことにより、Al(CH₃)₃ では terminal Me と bridge Me との間で常温において速い交換が起っていること、および Al(CH₃)₂Cl ではこのような交換は存在しないことが報告されている。(2)

さて Al(CH₃)₃ の -75°C 附近のNMRスペクトルにおいて、2本の成分シグナルの間隔をなすは、terminal Me と bridge Me との化学シフトの差に著しい溶媒効果を受ける。すなわち Al(CH₃)₃ の 10モル% シクロペンタン溶液ではこの間隔は約 69 cps であるのに対し、トルエン溶液では約 37 cps であって、ほぼ半分になっている。同じ現象はトリエチルアルミニウムの場合にも存在する。トリエチルアルミニウムはその $-\text{CH}_2-$ 基において同様な二量体をつくり、低温においてはやはり bridge のシグナルと terminal のシグナルとに分れるが、 $-\text{CH}_2-$ シグナルにおけるその差はシクロペンタン溶液では約 53 cps、トルエン溶液では約 36 cps である。

このことは bridge の形成によってける基 (Al(CH₃)₃ ではメチル基、Al(C₂H₅)₃ ではメチレン基) が terminal の位置にある場合と bridge の位置にある場合とでは、少くとも -75°C の低温において、溶媒効果の受け方が異なっていることを示している。すなわち脂肪族化合物であるシクロペンタン中における場合に比べて、芳香族のトルエン中においては、溶媒と溶質との間に何等かの相互作用があり、その相互作用が terminal の位置にあるメチル又はメチレン基と bridge の位置にあるメチル又はメチレン基とでは異なるために、前述のような現象が起るものと予想される。

本報においてはこの点を検討するためにシクロペンタンおよびトルエンの Al(CH₃)₃ に対する溶媒効果を、全濃度範囲において測定した。また Al(CH₃)₂Cl では前述のような交換がないとされており、bridge の位置には常に Cl が存在すると考えられているが、比較対照のために同様の測定を行った。

実験方法

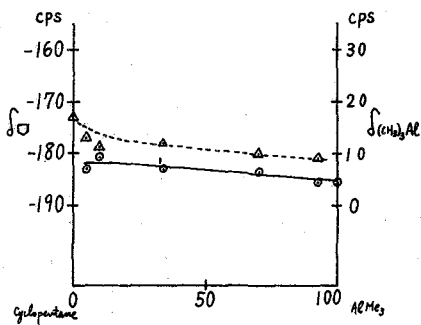
NMRスペクトルの測定は Varian社の 60 MC 及び 100 MC のスペクトロメーターを使用して測定した。化学シフトは外部基準としてテトラメチルシランを用い、サイドバンド法で測定した。測定試料は合成し組成、純度は元素分析と精留によって確認した。高真空装置によって試料の調製を行った。溶媒はシクロペンタンとトルエンのそれぞれ市販の特級品を精留したものをを用いた。各試料におけるモル比はインテグレーターを使用して決定した。

注) 測定試料とテトラメチルシランとの間の磁化率の差によるシフトの補正は行っていない。講演の時に訂正したいと思う。

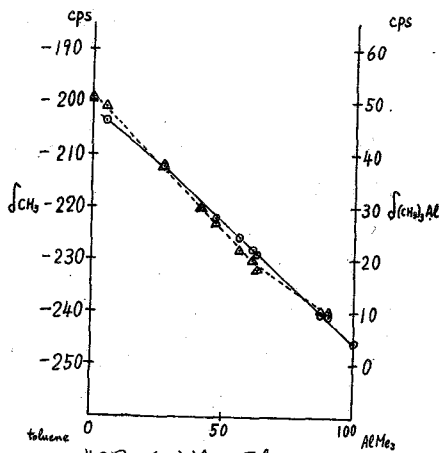
結果及び考察

$Al(CH_3)_3$ のシクロペンタンおよびトルエン溶液、並びに $Al(CH_3)_2Cl$ のトルエン溶液についての常温における結果をそれぞれ第1図～第5図に示す。いずれも実線はアルミニウム化合物の CH_3 シグナル、点線は溶媒のシグナルである。 $Al(CH_3)_3$ のシクロペンタン溶液では希釈による効果があり顕著ではないうに比べ、トルエン溶液においてはかなり希釈効果が現われている。 $Al(CH_3)_2Cl$ のトルエン溶液においても同程度の希釈効果が示されている。

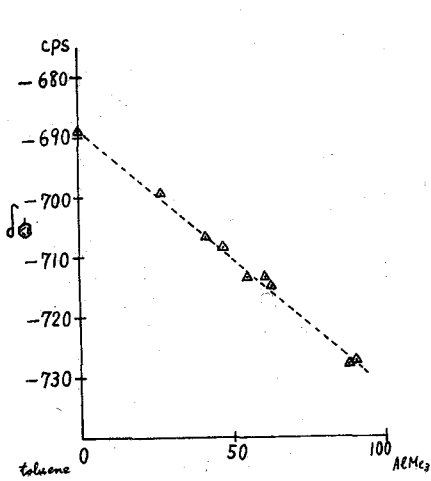
$Al(CH_3)_3$ をトルエンで希釈してゆくと、 $Al(CH_3)_3$ のメチルシグナルは次第に高磁場側に移動し、トルエンの CH_3 シグナル及びベンゼン核のシグナルもまた、高磁場側に移動する。 $Al(CH_3)_2Cl$ においても同様である。



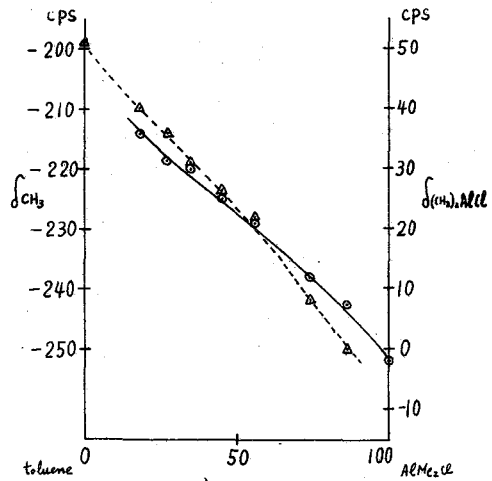
第1図 $(CH_3)_3Al$ - Cyclopentane
 SiMe₃ 外部基準
 ○ SP AlMe₃
 △ SP Cyclopentane



第2図 $(CH_3)_3Al$ - Toluene
 SiMe₃ 外部基準
 ○ SP AlMe₃
 △ SP Toluene



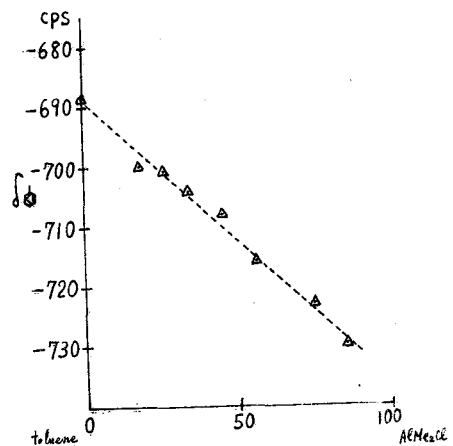
第3図 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ —Toluene
 SiMe_4 外部基準
 Δ sp toluene



第4図 $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ —Toluene
 SiMe_4 外部基準
 \circ sp AlMe_2Cl
 Δ sp toluene

このような結果は一般に脂肪族の化合物と芳香族の化合物との混合物においては普通に見られる現象であり、芳香族化合物の環電流効果によって説明することが出来る。従って常温においては、アルミニウム化合物にアルキル交換が起っているのはいくら拘らず、トルエンの溶媒効果はほとんど同一であり、それは主として環電流の影響として説明することが出来る。

しかし前に述べたように、低温における terminal Me と bridge Me とに対する溶媒効果の差はこれだけでは説明が出来ない。従ってもしそれを説明出来るような何等かの相互作用が存在するとすれば、そのような相互作用は非常に弱いために常温においては分子の random motion によって打消されているもの



第5図 $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ —Toluene
 SiMe_4 外部基準
 Δ sp toluene

と考えられる。この点を検討するために目下低温の実験を行っている。講演の際の結果と共に詳しい考察を行いたい。

文献

- 1) N. Muller & D. E. Pritchard, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 248 (1960)
- 2) N. P. Groenewege, J. Smidt & H. de Vries, *ibid*, 82, 4425 (1960)

1 序論

スピン結合定数と化学構造との関連はNMRにおける最も重要な課題のひとつであり、Karplus⁽¹⁾、Gutowsky等⁽²⁾の理論的研究以来多数の報告がある。

最近では広池⁽³⁾の理論的予測にもとづいてvicinal-プロトンのJ(J_{vic})と隣接置換基の電気陰性度との関係が追求され、これらのあいだに直線的相関⁽⁴⁾のあることが認められている。

gem-プロトンのJ(J_{gem})についてはBarfield⁽⁵⁾による隣接原子上のπ-電子数と関連づけた報告があり注目される。しかしながら J_{gem} の置換基効果を系統的に検討している例は少く、ステロイド等において二三の報告⁽⁶⁾をみるが、これらはその分子の複雑さの故に必ずしも一般的な通則を見出す方法としては適当でない。

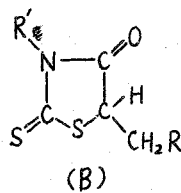
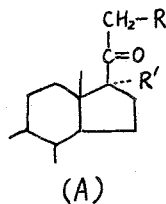
このように J_{vic} に比して J_{gem} と化学構造との関連性についての研究が進んでいない理由のひとつは実験的な困難に由来していると考えられる。

即ち、一般に、鎖状系R-CH₂-R'において J_{gem} を知るためには(a)重水素置換法によるか、(b)RあるいはR'のなかに両プロトンを非等価にする条件を設定するか、のいずれかの方法によらねばならない。

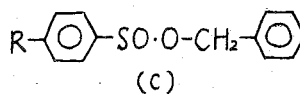
(a) 重水素置換法によれば $J_{HH} = 6.55 \times J_{HD}$ により同様に J_{HH} を求めることができるが、この方法を適用できる化合物は活性プロトンを有する極く簡単なものに限られ、Karplus⁽¹⁾及びBarfield⁽⁵⁾がメタン誘導体についてその J_{HH} を求めたのはこの方法によっている。

(b) XYZC-CH₂-Rのメチレンが隣接原子の非対称性のために非等価となる事実は広く知られており、高橋⁽⁶⁾がステロイド(A)及びチアゾール誘導体(B)の J_{gem} について検討したのはこの現象を利用した例である。

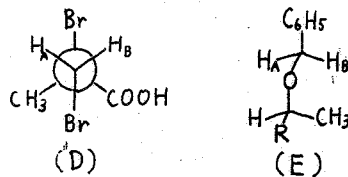
炭素鎖状系においてこのような条件(X≠Y≠Z)をみたした化合物を系統的に合成することは非常に困難で上の例の如く環状系の不斉炭素を利用するのが一般に考えられる手法である。しかしこれだけの複雑な系になると分子の他の部分との相互作用を無視できないので、Rによる微小な J_{gem} の変化と論ずるには適当でない。



大木、若村⁽⁷⁾は亜硫酸エステル類(C)のメチレンが厳密なAB-typeのquartetを与えることから-SO₂-基に近接するメチレンの両プロトンが非等価になるのはSの非対称性に基づくことを立証し、さらにCが J_{gem} における置換基効果を調べるのに適していることを指摘している。



Snyder⁽⁸⁾及び Whitesides等⁽⁹⁾は、最近 two-spin 系の磁気的非等価性に注目し、各々 α , β -ジブロモイソ酪酸(D)及び1-アルキルエチルベンジルエーテル(E)系化合物をモデルとしてそのメチレンのシフト差($\nu_A - \nu_B$)に対する置換基ならびに溶媒効果を検討している。



演者らはイオウ化合物、とくにスルホキレド類のもつ薬理作用に興味をもちこれらの合成にたずさわって来たが、

$R-SO-CH_2-R'$ -type

の化合物のもつ特異な性質が Jgem の置換基効果ならびに two-spin 系の非等価性を系統的に検討するために効果的に利用し得ることに着目した。

即ちこの系の化合物の利点は：

- (a) 合成が容易で R を任意に変えることができる。
- (b) 構造が単純で分子内の他の基の影響を除外して考察できる。
- (c) メチレンに隣接して不斉基をもつため conformational analysis が容易である。
- (d) AB-type の四重線を与えるので解析が容易で得られる値の信頼度が高い。

の四重に要約される。従ってこれらのスペクトルを考察することにより、従来不明確であった Jgem 及び $\nu_A - \nu_B$ と化学構造との相関性ならびにその溶媒効果等を併せて観察することができる。

2. 実験

試料は全て対応するスルフィドを過酢酸で処理して合成し、文献未記載のものについてはその組成を元素分析で確認した。なおスルホキレドは 1050 cm^{-1} 前後に強い S→O伸縮振動を示しスルフィド及びスルホンと容易に区別される。

スペクトルの測定は日本電子 C-60型及び Varian A-60型 NMR-spectrometer を使用し、とくに断らない限り 5% あるいは飽和の CDCl_3 溶液として行い特別の補正は行わなかった。なお J_{AB} 及び $\nu_A - \nu_B$ の決定にあたっては各 6~10 回の測定の平均値を用いた。また内部標準としては TMS を用いた。

3. 実験結果と考察

$R \cdot C_6H_4-SO \cdot CH_2-R'$ 型化合物の NMR スペクトル解析の結果を次頁の表に示す。

1) J_{AB}

a) 置換基 R の効果

$R' = CO \cdot C_6H_5$ (IV) 及び $P \cdot NO_2 \cdot C_6H_4$ (II) の各 series と横に比較すると、R の電子求引力の順序 ($CH_3 < H < Cl < N \cdot O_2$) で $|J_{AB}|$ が僅かながら増大していることがわかる。これは J_{vic} における置換基効果の方向と一致している。

b) 置換基 R' の効果

R' の方がメチレンに近接して存在していることを考えればその置換基効果は R より直接的で大きいことが期待される。表では未合成の試料も多く、又 CDCl_3 中では

splitしないケースもあ
ってデータは完全でない。
しかしIIとIVとを相互に
比較するとあきらかな相
違がみられる。のちに
述べるように $\nu_A - \nu_B$ につ
いては大きな溶媒効果が
みられるのに反して J_{AB}
は溶媒にほとんど依存し
ないので、適当な溶媒を
選んで測定すればこの表
をみたくことができる。

ii) $\nu_A - \nu_B$

a) 置換基 R' の効果

$\nu_A - \nu_B$ は R' の性質に着
しく支配されその最も顕
著な例はIとIIとの比較

にみられる。これらの構造上の差異はB芳香環におけるニトロ基の有無以外にない。
ところが前者はクロロホルム中singlet, 後者は明瞭なquartetを示す。

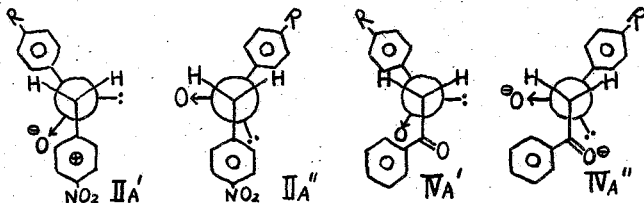
IIを例にとって可能な三つのコンフォ
メーションを示すと左図の如くなるが、
このうちII_Aがエネルギー的に最も安定な
ことが予想され、I, III及びIVについても
この事情はほぼ同じと考えてよい。

b) 置換基Rの効果

ところがII及びIVにおいてRを変化さ
せるとIIではRの電子求引力の順に $\nu_A - \nu_B$

が増大、IVでは逆に減少している。なおシフトは全体として低磁場側に移行する
が ν_A と ν_B とを別々に観察するとIIでは低磁場側プロトンのシフトがはげしくIVでは
高磁場側プロトンのシフトが顕著なことがわかる。(Fig 1-一次頁)

$\nu_A - \nu_B$ が芳香環上の置換基Rに有意に依存するということは両プロトンがA芳香
環の影響を不均一に受けていることを示している。ところがII_BあるいはII_Cのような
conformationの寄与が大きいとは考えにくいのでII_Aがいく分はじれたconformationを考

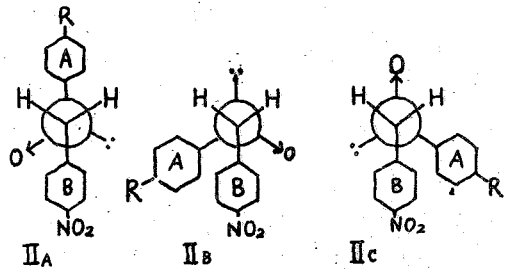


表

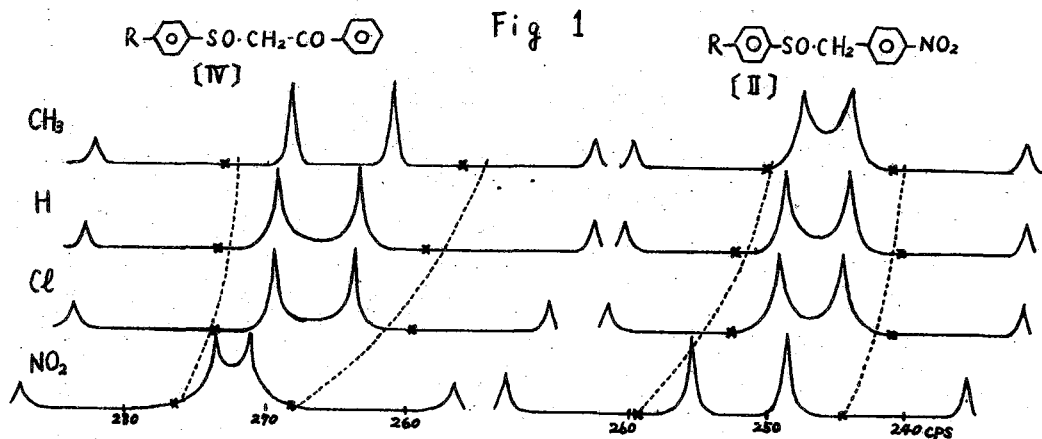
R-O-SOCH₂-R'のメチレンスペクトル

R' \ R	CH ₃	H	Cl	NO ₂	
C ₆ H ₅ [I]	$\frac{\delta A + \delta B}{2}$ (c)		5.92(5.93)		
	$\nu_A - \nu_B$ (cps)		(5.43)		
	J_{AB} (cps)		(12.92)		
p-NO ₂ C ₆ H ₄ [II]	$\frac{\delta A + \delta B}{2}$	5.91	5.89	5.89	5.80
	$\nu_A - \nu_B$	9.43	11.96	11.22	15.20
	J_{AB}	12.75	12.79	12.85	12.99
COCH ₃ [III]	$\frac{\delta A + \delta B}{2}$			6.11	6.06
COC ₆ H ₅ [IV]	$\frac{\delta A + \delta B}{2}$	5.59	5.57	5.56	5.46
	$\nu_A - \nu_B$	16.73	14.73	13.90	8.34
	J_{AB}	14.11	14.11	14.30	14.72
o-ClC ₆ H ₄ [V]	$\frac{\delta A + \delta B}{2}$			5.73	5.70
CN	$\frac{\delta A + \delta B}{2}$				6.24
OH	$\frac{\delta A + \delta B}{2}$			5.86	

(* アセトン中で測定した値)



える方が自然である。同
様の事情からIVにおいて
もやはりいずれかにねじ
れたconformationが考え
られる。(左図)



IIとIVとにおいてVA-VBに対するRの効果が逆であるという事実と、II, IVいずれにおいてもRのつく芳香環の近くのプロトンがCH₃, H, Cl, NO₂の順に低磁場側にシフトしている事実とを考之め合わせれば、もしIIA'が正しいればIVA'が正しい(あるいはその逆)と考之なければならぬ。負に荷電したS→O[⊖]の酸素原子と、NO₂によって電子密度の低くなった芳香環との求引作用(IIの場合)及び負に荷電したカルボニル基(-C=O[⊖])との反接力を(IVの場合)考之ればIIA'及びIVA'が妥当であろう。

c) その他

A芳香環のパラ位にNO₂を導入した化合物はsingletを与える。この事実はconformationにもとづいた考察の方法が妥当であることを示している。またB環のオルト位にClを入れた場合でもquartetにならない事実は立体的因子より電気的因子の寄与の方が大きいことを暗示している。なおI及びIIIがsingletを示すことについてはたまたまこの溶媒中では両プロトンのシフトの相違が充分でなかったと説明する以外にないが、IIやIVとの相違がどのようなfactorに由来しているかということとは残された重要な課題であり、溶媒効果等の面から改めて検討しなければならぬ。

iii) 溶媒効果

I(R=H)及びIV(R=H)を種々の溶媒で測定してみるとVA-VBは溶媒に大きく依存することが分った(才ニ表)。両化合物においてその傾向が全く逆であるという事実は注目に値し、さらに検討を要する問題であると考えられる。

文 献

才 二 表

	Solvent (ε)	C ₆ H ₆ (22.85)	CDCl ₃ (4.718)	ピリジン (13.55)	アセトン (21.20)
C ₆ H ₅ SO-CH ₂ -C ₆ H ₅ (I, R=H)	$\frac{\delta_A + \delta_B}{2}$	6.34	5.92		5.93
	VA-VB	<3	<3	<3	5.43
C ₆ H ₅ SO-CH ₂ -CO-C ₆ H ₅ (IV, R=H)	$\frac{\delta_A + \delta_B}{2}$	6.68	5.57	5.93	6.01
	VA-VB	16.7	14.73	9.1	<3
	J _{AB}	14.0	14.11	14.0	—

- (1) M. Karplus J. Chem. Phys. 30 6 (59) (2) H. S. Gutowsky et al. ibid. 31 1278 (59)
 (3) E. Hiroike J. Phys. Soc. Japan 15 270 (60) (4) K. Williamson J. Am. Chem. Soc. 86 762 (64)
 (5) M. Basfield et al. ibid. 85 1899 (63) (6) 高橋 健 本討論会要旨集 3, P. 43 (63)
 (7) 大木道則, 若村秀 ibid. 2, P. 1 (62) (8) E. I. Snyder J. Am. Chem. Soc. 85 2624 (63)
 (9) G. M. Whitesides, D. Holz & J. D. Roberts, ibid. 86 2628 (64)

阪大産研 ○山田博昭・都野雄甫・湯川泰秀

1. 緒言.

先に讀者らは置換フェニルアセチレン¹⁾, 置換アニソール, 置換トルエン等, 側鎖のプロトンにおける相対化学シフトに対し, 一般に湯川・都野の式²⁾ (I) が適用できることを示した³⁾

$$\Delta\delta = \rho(\sigma^0 + r \cdot \Delta\sigma_R^0) \quad (I)$$

今回は表記の化合物を合成し, そのエチレンプロトンの化学シフトを測定することにより, 次の諸点を検討した.

i) 相対化学シフトにおける湯川・都野式の成立. ii) 環プロトンの場合に顕著であった共鳴項の余分は寄与.³⁾ iii) 極性効果の加減性. iv) モノ置換体における二個のエチレンプロトンの等価性.

2. 測定.

スペクトロメーターは Varian-40 Mc を用い, 0.20 M/L 四塩化炭素溶液について室温で測定をおこなった. 基準物質 (内部基準) には原則として無置換の 1,1-ジフェニルエチレンを使用し, サイドバンド法により相対化学シフトを決定した (表 I) なお相対化学シフトの測定誤差は ± 0.2 cps である.

3. 実験結果と考察.

3.1. 二個のエチレンプロトンの等価性.

両ベンゼン環の同じ位置に同一の置換基を有するジ置換体では, 予期される通り二個のエチレンプロトンは単一の共鳴線を与えた.

しかるに, モノ置換体においては次に述べる a)~c) によって, 二個のプロトンの非等価性が期待される:

a) フェニル基および置換フェニル基におけるベンゼン環の磁化率の異方性の差, および置換基自体による磁氣的異方性効果.

b) エチレンプロトンに対して両ベンゼン環の空間配座が対称でない場合, ベンゼン環による磁氣的異方性効果にちがいが生ずる.

c) 溶媒和の非対称性にもとづく諸効果.

40 Mc における測定では, モノ置換体の内, p-シアノ置換体について四重線が認められ, 他のものはすべて単一線を与えた.

モノ置換体の場合, 原理的には二個のエチレンプロトン H_A, H_B は AB 型に属するため, 単一線の測定値と真の化学シフト値 δ_A, δ_B との不一致が可能性として考えられる. とくるところがこの場合, 共鳴線の強度比 (AB 型スペクトルの outer lines は認められないため実際には signal to noise ratio) の測定が困難な爲, 強度比から

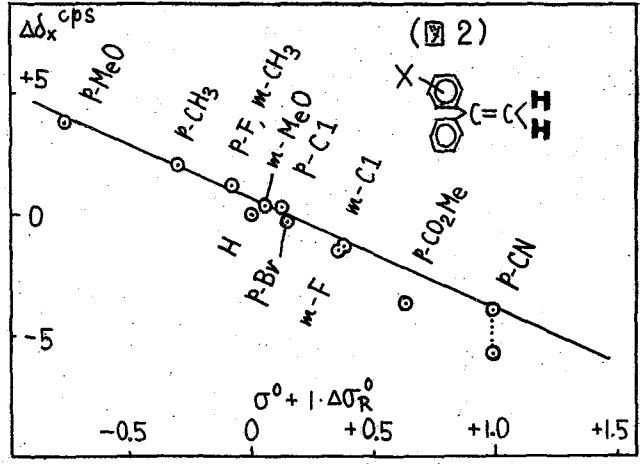
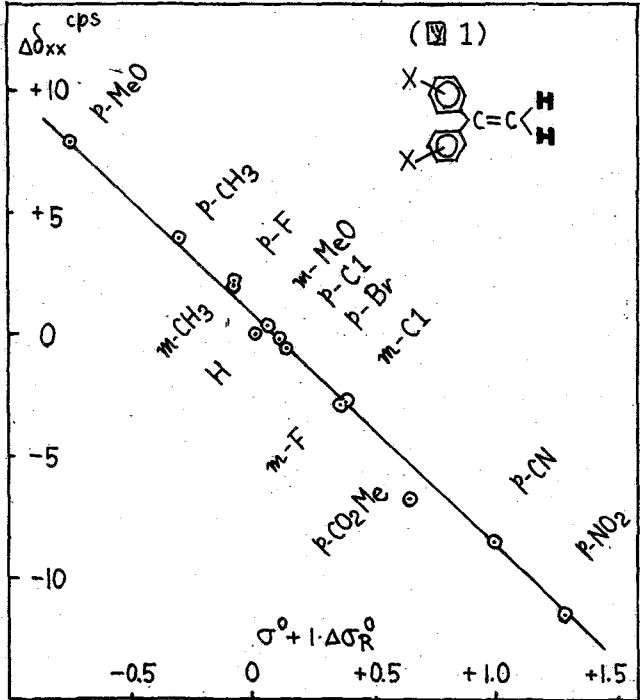
$|\delta_A - \delta_B|$ を算出することができない. しかしながら単一線を与えることから考えて p-シアノ置換体の

$$|\delta_A - \delta_B| = 1.8 \text{ cps (後述)}$$

よりも相当に小さな値となることはあきらまがである.

表 1. 相対化学シフト $\Delta\delta$ cps
0.20% CCl_4 soln., 室温, 40 Mc

X	$\frac{X\Phi}{\Phi} > \text{C}:\text{CH}_2$	$\frac{X\Phi}{X\Phi} > \text{C}:\text{CH}_2$
p-MeO	+3.8	+7.9
p-CH ₃	+2.0	+3.9
p-F	+1.2	+2.2
m-CH ₃	+1.2	+2.1
m-MeO	+0.3	+0.4
p-Cl	+0.2	-0.2
H	0.0 (4.67)	
p-Br	-0.3	-0.6
m-Cl	-1.1	-2.7
m-F	-1.3	-2.8
p-CO ₂ Me	-3.6	-6.8
p-CN	{ -3.9 } { -5.7 }	-8.6
p-NO ₂	...	-11.6



3.2. ハメット関係.

モノ置換体の相対化学シフト $\Delta\delta_x$ およびジ置換体の相対化学シフト $\Delta\delta_{xx}$ を、それぞれ $\sigma^{\circ+}$ に対してプロットすればいずれも p-位に電子供給性共鳴基を有するものは高磁場側に偏寄し、p-位に電子求引性共鳴基を有するものは低磁場側に偏寄し、共鳴効果の寄与が明白である。

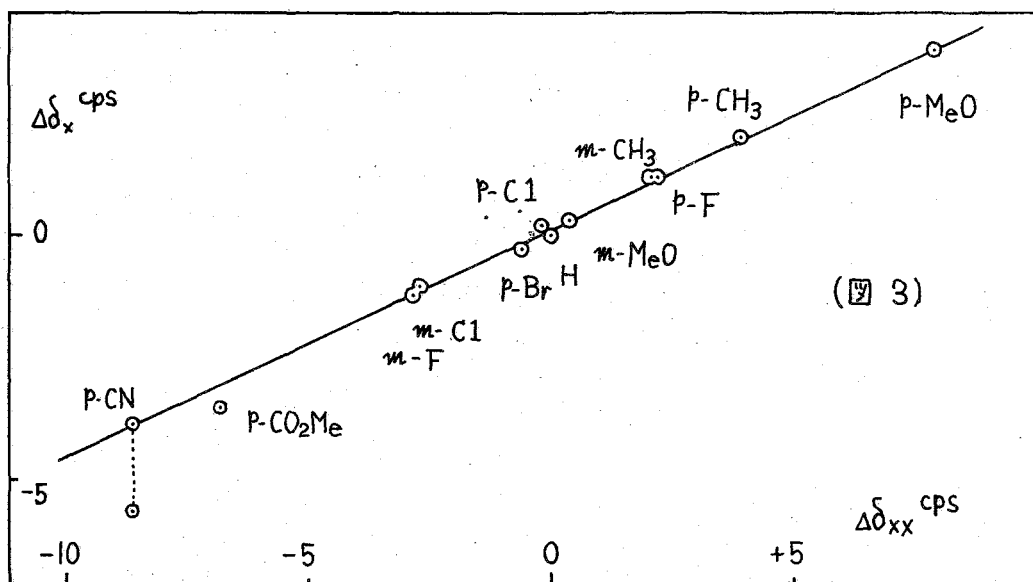
こゝで湯川・都野の式を適用すれば、図1および図2に示すように、優れた直線関係が得られる。

$$\Delta\delta_{xx} = -10 (\sigma^{\circ} + 1. \Delta\sigma_R^{\circ} \pm) \quad (2)$$

$$\Delta\delta_x = -5 (\sigma^{\circ} + 1. \Delta\sigma_R^{\circ} +) \quad (3)$$

ただし、 $\Delta\delta_x$ (図2) においては、p-メトキシカルボニルおよびp-シアノ置換体が直線よりやや低磁場側に偏寄している。なお(2)式および(3)式の比較からもあきらかであるが、p-メトキシカルボニル、p-シアノ置換体を除外すれば $\Delta\delta_{xx}$ と $\Delta\delta_x$ の間に次の比例関係が認められる(図3)。

$$\Delta\delta_x = \frac{1}{2} \Delta\delta_{xx} \quad (4)$$



(図 3)

このように置換ジフェニルエチレン系では、メタおよびパラの両置換体についてハメット関係(2),(3)が成立し、この系では置換フェニルアセチレン系および置換アニソール系などの場合と一致する。これに対し、置換ベンゼン系^{3),5)~7)}においては、p-位の環プロトンに限り(2)型のハメット関係が成立するが、m-位の環プロトンについては成立しないことが知られている。側鎖上のプロトンと環プロトンとの、このような相違は、前者において置換基あるいはベンゼン環との距離が比較的遠いため、磁氣的異方性効果其他*の寄与が少なくなっていることにもとづくものと思われる。

*置換ベンゼン系におけるm-位およびp-位の環プロトンに対するC-ハロゲン, C≡N結合の磁氣的異方性効果 $\Delta\delta_{anis}$ を真双極子近似により計算すれば、両者はほとんど同じ大きさとなる。しかるにハメット関係からの偏差はm-位がp-位より、はるかに大きいことがあきらかである。したがって、真双極子近似が充分reasonableである限り、m-位の偏差の原因をすべて置換基の磁氣的異方性効果に帰することはできないように思える。⁸⁾ $\Delta\delta_{anis}$ は $\Delta\chi$ の大きさ、および真双極子の位置に大きく依存するが、现阶段では両者の値を正確に決定することは困難とされている。そこで真双極子の位置から異方性置換基の結合するベンゼン環炭素原子迄の距離を x とし、 x のみの関数にMcConnellの式⁹⁾をかきあらためて、 $(\Delta\delta_{m-x})_{anis}$; $(\Delta\delta_{p-x})_{anis}$ の比を算出した。

$$(\Delta\delta_{m-x})_{anis} = \Delta\chi [f(x)]_m \quad (5)$$

$$(\Delta\delta_{p-x})_{anis} = \Delta\chi [f(x)]_p \quad (6)$$

この場合、m-位のニトロ、カルボニル、メトキシ等は置換基の空間配座の因子が加わるため除外しなければならぬが、対称軸と結合軸の一致するハロゲン、シアノ基などでは、 $x > 0$ において

$$0.6 < (\Delta\delta_{m-x})_{anis} / (\Delta\delta_{p-x})_{anis} < 1.0$$

となり、m-位に対する異方性効果がむしろ小さいことがわかった。なお上述の取り扱いにはDailey⁶⁾らによっても、行われている。

p.m.r. 化学シフトについて得られたハメット関係(2),(3)を反応性におけるそれと比較すれば、例えば核置換ケイ皮酸の解離定数は σ に対して相関性を有することが知られており、p.m.r.化学シフトにおいて余分な $\Delta\sigma_R^0$ 項の寄与が顕著にあらわれている。同じ現象は既に述べたp-位の環プロトンについても認められ、一般に sp^2 混成の炭素と直結するプロトンのp.m.r.化学シフトにおいては π 電子密度変化に対する依存度が反応におけるよりも大であると結論されよう。

ここで求電子的共鳴、求核的共鳴の寄与の大きさをフェニルアセチレン系の場合と比較してみると、ジフェニルエチレン系では $r^+ = 1$, $r^- = 1$ であるのに対し、フェニルアセチレン系では $r^+ = 0$, $r^- = 0.64$ となっている。これは後者においては $\equiv C-H$ の分極のために求電子的な共鳴が困難となっているからであり、アセチレン水素の化学的性質とよく一致する。

(2)式および(3)式を比較することにより次のことがあきらかである：

i). $\rho_x = \frac{1}{2}\rho_{xx}$ から、置換フェニル基一個あたりの効果は、モノ置換体、ジ置換体において同一であり、飽和現象は認められない。

ii). $r_x = r_{xx}$ (p-シアノ)、p-メトキシカルボニルを除く) から、同一の置換フェニル基二個が存在することによる共鳴項の Inkrement は認められない。

3.3. 1-(p-シアノ)フェニル-1-フェニルエチレンのエチレンプロトン。

これについては既に述べたように四重線が観測された(図4)。まず、共鳴線 α , α' あるいは α , α' の分裂は J_{AB} によるものであることが、60Mcにおける測定を併用することにより確認できた($J_{AB} = 1.1$ cps)。また J_{AB} , $\alpha \sim \alpha'$ の间隔から相対化学シフトとして次の二種を得た。

$$\Delta\delta = -3.9, -5.7 \text{ cps}$$

二個のプロトン H_A, H_B にこのような非等価性をもたらす因子として3.1.で述べたa)~c)が考えられるが、c)はこの場合p-置換体であること、および使用した溶媒の性質上無視できると思われる。またa)においてはまずベンゼン環Aとベンゼン環Bにおける π 環電流の差が問題となるが、置換基の導入による π 環電流の変化は非常に小さく¹⁰⁾、したがって H_A, H_B の位置では、これを無視して考える。次に $C \equiv N$ 結合による異方性効果($C-CN$ の異方性効果は無視する)は真双極子の位置が $C \equiv N$ 結合の中央にあると仮定して¹¹⁾ $\Delta\chi_{C \equiv N} = -16.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mole}$ を使用し¹²⁾ McConnell の式

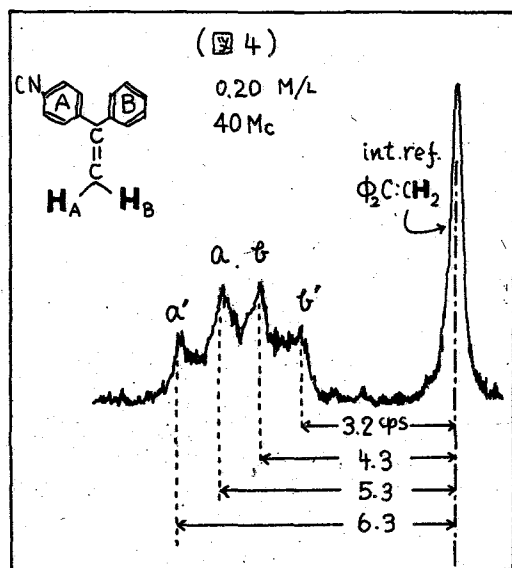
$$\Delta\delta_{anis} = 10^6 \frac{\Delta\chi}{3N_0 R^3} (1 - 3 \cos^2 \theta)$$

によって算出した。その結果、 H_A, H_B についてそれぞれ2.1 cps, 1.3 cpsの高磁場シフトを与えることがわかり、 $\Delta\delta_{AB} \doteq 1$ cps となって実験値($\Delta\delta_{AB} = 1.8$ cps)に近づくが、図2のハメット直線および図3の $\Delta\delta_x = \frac{1}{2}\Delta\delta_{xx}$ 直線からの低磁場偏差に対する説明が困難である。

次にb)はエチレンプロトンに対する環Aおよび環Bの平均的空間配座のちがひによって、両環の π 環電流効果に差が生まれることを意味する。今、ジフェニルエチレン分子の両ベンゼン環がエチレン平面より約 30° ねじれた平均的位置にある¹³⁾と

仮定し、その位置からの回転角に対するπ環電流効果の依存度を点双極子近似により概算すると、プロトンH_A, H_Bに対し1.8 cpsの差をあたえるには、各ベンゼン環が互いに逆向きに約3°回転すればよいことがわかる。

そこで一つの可能性として、p-シアノフェニル基のエチレン側鎖に対する共鳴能力が毎に勝っていると仮定し、そのために環A、環Bとエチレン平面との面角が30°よりそれぞれ減少、増大していると考ええる。そのような構造では、まずπ環電流効果のちがいによってδ_A, δ_Bに差が生じ、更に求核的共鳴の増大によって直線(3)、および直線(4)からの低磁場偏差がもたらされることになり、実験事実と定性的に一致する。また、この仮定が正しいとすれば相対化学シフト-3.9 cps, -5.7 cpsは、それぞれプロトンH_B, H_Aに帰属される。



測定に際し、御指導くださった本研究所・桐山秀子助教授、吳羽紡績高槻研究所・佐藤至朗博士ならびに大阪市立工業研究所・平島恒亮氏に感謝します。

〔文献〕

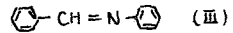
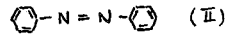
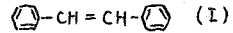
- 1) 湯川・山田, 日化 (投稿中).
- 2) Y. Yukawa, Y. Tsuno, Bull. Chem. Soc. Japan 32, 960 (1959).
- 3) 湯川・都野・山田, 第三回 NMR 討論会講演予稿集 p1 (1963).
- 4) R.W. Taft, Jr., J. Phys. Chem. 64, 1805 (1960).
- 5) P. Diehl, Helv. Chim. Acta (1961). 829.
- 6) H. Spiessacke, W.G. Schneider, J. Chem. Phys. 35, 731 (1961).
- 7) J.S. Martin, B.P. Dailey, J. Chem. Phys. 39, 1722 (1963).
- 8) 湯川・山田, 未発表.
- 9) H.M. McConnell, J. Chem. Phys. 27, 226 (1957).
- 10) 米沢・岩前・福井, 第一回 NMR 討論会講演予稿集 p17 (1961).
- 11) E.B. Whipple, J.H. Goldstein, L. Mandell, J. Am. Chem. Soc. 82, 3010 (1960).
- 12) G.S. Reddy, J.H. Goldstein, J. Chem. Phys. 39, 3509 (1963).
- 13) G.E. Coates, L.E. Sutton, J. Chem. Soc. (1942) 567.

茨城大学・文学部

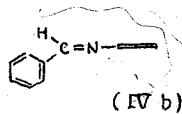
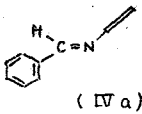
古賀 元・藤崎 碩造

1. 序論

スチルベン(I)及びアゾベンゼン(II)には、それぞれ *trans*-, *cis*- 両異性体が存在し、それぞれについて、立体構造や物性が精細に研究されている。これに対し、これらと等電子構造を持つベンジリデンアニリン(III)においては、まだ、*trans*-*cis*-異性体が分離されたことがなく、また、その紫外スペクトルは、(I), (II) のそれとかなり異った特徴を示し、その反応性も、(I) と同等な立体構造から期待される値とかなり異なり¹⁾ など、様々な異常性が報告されている。



Jaffe は、(III) の分子の平面性を前提とし、その紫外スペクトルの異常性を分子の対称性の低いことと説明した²⁾。その後、Ehara³⁾、Blockhurst⁴⁾ は、共役酸あるいは N-オキシドの紫外スペクトルなどから、(III) においては (I) と同等な coplanar な立体構造はなく、N-Ph 基が全体の共役面からはずれ、孤立電子対と共役した (IV) の構造が妥当であるとした。この結論はその後、Smith⁵⁾ による MO の計算からも支持されている。



Blockhurst は N の軌道混成について言及しているが、Ehara は $sp^2 = sp$ (IVa) \rightleftharpoons (IVb) のエネルギー差が小さく見られることから、*trans* = *cis* の変化

が非常に速いのは明らかと推定している。(III) の *trans*-, *cis*-異性体が分離される事実は、この説明により極めて明快に解決されるわけである。

従って、ベンジリデンアニリンの立体構造に関するこの Ehara, Blockhurst の説が正しいと見当るものであろうかどうかを検討し、あわせて、その立体化学により精細な知見をうける目的で本研究を開始した。

本報では、4-又は 4'-置換ベンジリデンアニリンの NMR スペクトルを測定し、メチン水素の化学シフトに及ぼされる置換基効果から、ベンジリデンアニリンの立体構造を推定しようとした。すなわち、4-置換スチルベンを標準とし、その α 位水素と α' 位水素の化学シフトに現れる置換基効果が、それぞれ、ベンジリデンアニリンにおける 4'-位置換基効果と 4-位置換基効果に似てくれば、coplanar な立体構造が推定され、又、後者において、4-位置換基効果が小さければ、(IV) の立体構造が正しいと推定しようわけである。

2. 試料及び測定

用いた 17 種の置換ベンジリデンアニリン(オニ, オニ表参照)は、すべて対応するベンズアルデヒドとアニリンの縮合によって合成した。これらの中、(VIIg), (VIIh), (VIIi) は新化合物であり、元素分析によってその組成を確かめた。

又、用いた7種の置換スチルベンは、それぞれ、対応するベンゼンジマゾニウム塩とチイ皮酸との反応により合成した。

装置は日立 H-60型を用い、周波数 60 mc, 温度 34°, TMS E 内部標準として測定した。スチルベン誘導体は、 $CDCl_3$ 中 10% の溶液とし、ベンジリテンアエリンは $CHCl_3$ 中 10~15% 溶液として用いた。化学シフトは 5 ppm のサイトバートにより補正し、TMS からのお極場へのシフトを ppm 単位で表わした。

3 測定結果

3-1 4-置換スチルベン

4-置換スチルベンの α, α' 水素の化学シフトは表一に示すとおりであるが、ニトロスチルベンや、多環のようでは示すのみで、他の化合物では、 α, α' 両水素が全く同じ位置に共鳴を示している。スペクトルの他の部分は、p-置換フェニル基は AB 型のシグナルを示し (結合定数 7.8~9.0 cps)、特に異常な現象は示さない。

α -位 (α' -位) 水素

のケミカルシフトと

ハット定数との関係は、単純な σ 値とは

はよく一致は見られず、 $\sigma_I + 2\sigma_R$ 又は、 $\sigma_I + 2\sigma_R^0$ とよく一致する。(表一図)

Cl-, Br- がや、直線

からは示かていないが

他の5点に合せて直

線と求めると、pの

値は、ppm/ σ 単位と

単位として、 $\sigma_I + 2\sigma_R$ の場合 -0.09, $\sigma_I + 2\sigma_R^0$ の場合には -0.11 となる

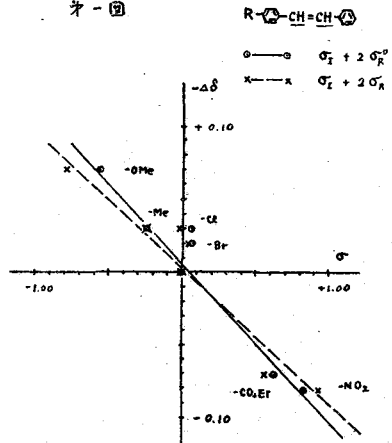
3-2 4'-置換ベンジリテンアエリン

4'-置換ベンジリテンアエリンのメチン水素の化学シフトと σ 値との関係は、スチルベンの場合と同様に通常の σ 値とはよく直線関係はとられず、表二図に示すように、 $\sigma_I + 2\sigma_R$, $\sigma_I + 2\sigma_R^0$ に対応させた場合に比較則がよく一致は見える。pの値は前者において -0.08, 後者において -0.11 とスチルベンの場合とよく一致を示すが、ニトロ基のみは、いずれの場合にも、お極場側への偏移を示している。

3-3 4-置換ベンジリテンアエリン

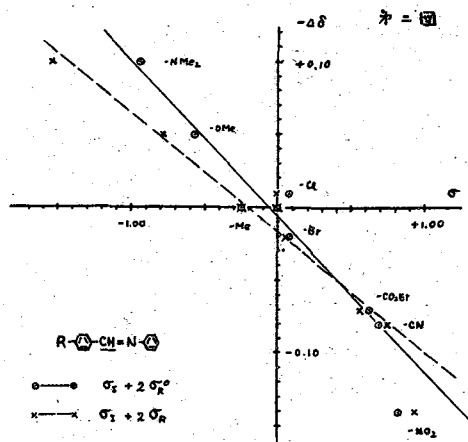
表三に 4-置換ベンジリテンアエリンにおけるメチン水素の化学シフトを示す。これらの値と $\sigma_I + 2\sigma_R$ との対比を表三図に示したが、前二図に比べて明らかに異なる特徴が見られる。すなわち、 NO_2 -から $Me-$ へいたるまでは、非単に緩やかにあるが、強い直線関係は示さないと見られるのに対し、強い電子斥換基である Me_2N- と $MeO-$ はこれよりはるかにお極場側にある。

表一図



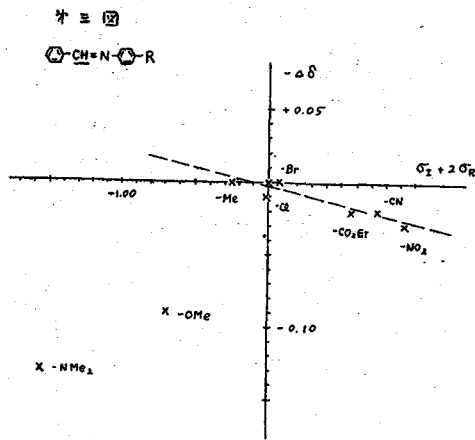
才 = 表

R-	δ	$-\Delta\delta$
Me ₂ N- (Va)	8.25	0.10
MeO- (Vb)	8.30	0.05
Me- (Vc)	8.35	0.00
H- (Vd)	8.35	0
Cl- (Ve)	8.34	0.01
Br- (Vf)	8.37	-0.02
EtO ₂ C- (Vg)	8.42	-0.07
NC- (Vh)	8.43	-0.08
O ₂ N- (Vi)	8.49	-0.14



才 = 表

R-	δ	$-\Delta\delta$
Me ₂ N- (VIa)	8.48	-0.13
MeO- (VIb)	8.44	-0.09
Me- (VIc)	8.35	0.00
H- (VId)	8.35	0
Cl- (VIe)	8.36	-0.01
Br- (VIe)	8.35	0.00
EtO ₂ C- (VIg)	8.37	-0.02
NC- (VIg)	8.37	-0.02
O ₂ N- (VIh)	8.38	-0.03



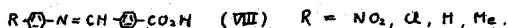
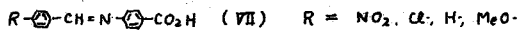
4. 考察

置換ベンゼン誘導体の化学シフトに対するp-置換基の効果は、通常かなり大きな差幅を示す。σ_I + 2σ_R⁽⁶⁾ とは、これに近しい関係が数多く報告されているが、本報における4-置換スチルベン基の4'-置換ベンジリチンアエリンの場合の置換基効果も、これらの報告と一致している。また後述でエトキシ基を除いてスチルベンの場合と全く同様の置換基効果が見られたことは予想通りの結果であった。前者にある「2-ハロゲンが直線から外れを示しているのは、他の例にも見られるハロゲンに特有な現象である」(7)が、測定が不正確であったためか現在のところは不明である。

4-置換ベンジリチンアエリン (VI) の化学シフトは才三図に見られるように、極めて異常である。才三図の解釈としては、二通りの可能性が考えられる。まず(1)電子吸引基ではρはおおむね負の値を示し、電子反撥基ではρは大きな正の値を示す。(2)全体としてρはおおむね負の値であり、Me₂N-, MeO- などの強い電子反撥基はこの直線から低磁場側へ偏った。

(2)の見方は、ほむはだ解釈が困難であり、以下に述べた考察から(2)の見方が妥当であると思われる。

ベンジリテンアエリンが Ehara, Blockehurst の説による (IV) の立体構造を持つとすれば、最初に述べたように、メチン水素の化学シフトに及ぼす 4-位置換基効果は、かなり小さいと予想される。井本(英二)らの報告による置換ベンジリテンアエリンカルボン酸 (VII), (VIII) の解離定数がほとんど置換基によって影響されるという事実も

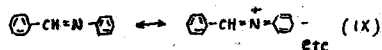


このような立体構造をとつてゐるためであるとして説明された。

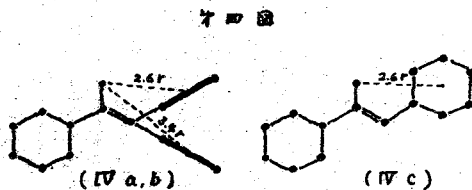
一方、ベンジリテンアエリンが (IV) の立体構造をとる理由として

- (1) メチン水素と N-Ph 基のオルト位水素との間の立体障害が緩和されること
- (2) N 原子の軌道混成が $sp^2 \rightleftharpoons sp$ と容易に転換することによるエントロピー項の利得
- (3) (IX) の共鳴構造の不安定因子があげられるが、(3)の効果は全体の共役が失われることの代償として重要な因子を占めてゐると思われ。しかし、この共役は 4-位に電子反撥基がある場合には阻害され、その結果、分子はスチルベン型の共役を要求して coplanar な立体構造となる。メチン水素の化学シフトの低磁場への偏りはこのためであるとして説明される。

すなわち、第四図に見られるように



(IVa) の立体構造では、メチン水素に及ぼす N-Ph ベンゼン環の環電流の磁気効果は、 δ 値 0 に比して、(IVb) の立体構造では、 δ 値 -0.23 ppm のシフトに相当するのに対し、coplanar な立体構造の場合には、 δ 値 -0.60 ppm の効果が見積られる。



Me₂N-, MeO- 基の磁気効果によるシフトは、 $+0.15 \text{ ppm}$ を越えるものと考えられるので、これを差し引くと、かなりの低磁場側へのシフトが得られることになる。この点、(IVb) \rightarrow (IVc) の場合には N 上の孤立電子対の効果もあるが、この場合もシフトの方向は同じであると思われる。なお、C-Ph 基にニトロ基が置換した場合は、ニトロ基による (IX) の共役が阻害され、分子が coplanar に近い立体構造をとるためと考えることが出来る。

5 結論

ベンジリテンアエリンは、溶液中で原則的には、C-Ph 面が C=N 結合と同一平面上にあり、N-Ph 面がこれと直交する (IVa) または (IVb) の立体構造を取つてゐるが、N-Ph 基の p-位に強い電子反撥性基がある場合、及び C-Ph 基の p-位に強い電子吸引性基がある場合には、coplanar な構造の因子が大きくなる。

文献

- 1) 例三十二 E. Hentel & M. Schinzel, Z. Physik. Chem., 898, 289 (1941) 等
- 2) H. H. Jaffe & M. Orchin, "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy", John Wiley, (1962), p. 282
- 3) N. Ehara, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 534 (1960)
- 4) P. Blockhuys, Tetrahedron, 18, 299 (1960)
- 5) W. F. Smith, Tetrahedron, 19, 445 (1963)
- 6) 例三十二 R. W. Taft, Jr., J. Am. Chem. Soc., 77, 1045 (1957) 等
- 7) 例三十三 P. Diehl, Helv. chim. Acta, 44, 829 (1961) 等
- 8) 井本英一他, 日本化学会第12年会 講演
- 9) C. E. Johnson & F. A. Bovey, J. Chem. Phys. 27, 1012 (1958)

電気通信研究所 加藤嘉則, 西岡篤夫

ポリメタクリル酸メチル (PMMA) の α -メチル基が与える吸収線に注目して、その立体規則度が定量できることはよく知られているが、カルボキシル基の誘導基が α -メチル基を分裂させる原因であるとするれば、一般にメタクリル酸エステルの重合体については、すべて同じような効果が期待できることになる。第1図はメチル、エチルおよびブチルエステルの場合の 40 Mc/sec. でのスペクトルである。後の二例では、エステルのメチル基と α -メチル基の吸収線が一部分重なってしまうので、メチルエステルの場合ほど明確な分裂は観測できないが、エタクリル酸メチル (PEMA) については、重合条件の異なる二つの試料で α -メチル基にもとづく高磁場の二本の吸収線の強度比は明らかに異なっている。PMMA の場合と全く同じ考え方で、*isotactic*, *heterotactic* および *syndiotactic* の各三量体単位 (以下それぞれ I, H 及び S 単位と呼ぶ) に対応する吸収線が現われる筈であるが、残りの一本はすぐ隣りの吸収線に重なっているものと解釈される。今回は測定温度を室温以上でこまかく変化した場合、PMMA 及び PEMA で、主として α -メチル基を中心として吸収線がどのように変化するかを調べた。測定に用いた装置は Mullard SL-44 Mk II (40 Mc/sec.) である。

PMMA: 立体規則度を定量するために、室温附近で測定したスペクトルの α -メチル基の部分を三本のピークに分解すると、最も低磁場の I 単位によるピークは、高磁場の S 単位によるピークよりも常に半値巾が小さいことに気付く。このことは第2図

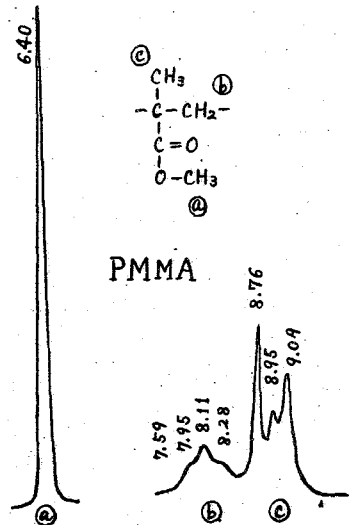
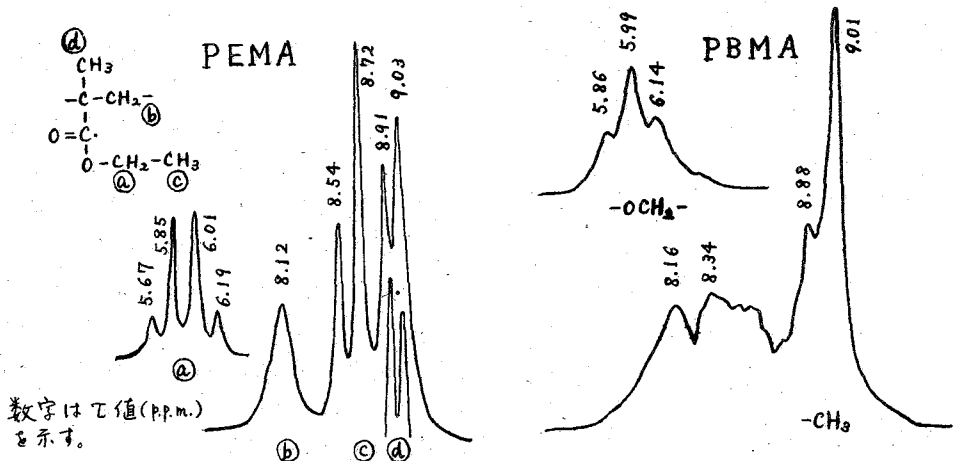


Fig. 1 n-アルキルメタクリレート NMR スペクトル (40Mc/s, CHCl₃)



に示したようなステレオブロック構造の試料について、スペクトルの温度変化を調べた結果一層明確になった。図で明らかのように、Sのピークは測定温度の上昇と共に急速に巾がせばまり、遂にはIのピークより見掛上の高さをはるかに高くなる。このことは、同じ分子鎖中にありながら部分的に立体規則性が異なるので、セグメント又は側鎖の運動状態に違いが生じていると考えることができよう。P M M Aでは、*isotactic* および *syndiotactic* 成分の組成比が重合条件を適当にえらぶことによってかなり自由に変えられるから、ステレオブロック共重合体はこのような局所的な運動状態の違いをくわしく調べるのに最も適している。

表1 試料の組成(構造)

試料	組成 (%)			平均連鎖長		
	i	h	s	<I>	<H>	<S>
A	35.7	20.7	43.6	4.5	1.3	5.2
B	47.4	21.6	31.0	5.4	1.3	3.9
C	~100	—	—	—	—	—
D	i+h ≈ 36.9		63.1	1.2	2.0	5.0

かに高くなる。このことは、同じ分子鎖中にありながら部分的に立体規則性が異なるので、セグメント又は側鎖の運動状態に違いが生じていると考えることができよう。P M M Aでは、*isotactic* および *syndiotactic* 成分の組成比が重合条件を適当にえらぶことによってかなり自由に変えられるから、ステレオブロック共重合体はこのような局所的な運動状態の違いをくわしく調べるのに最も適している。

表3図に、組成の色々と異なる試料について、吸収線の半値巾の温度変化を示した。用いた試料の組成は表1表のようなものであるが、ステレオブロック構造の試料のメチル基のように各吸収線の半値巾が直接読取れないものについては、組成比を求める時と同じ要領で三本のピークに分解し、それぞれの半値巾を用いた。

分解した各ピークの面積比は、当然のことであるが測定温度によらず十分な精度で一致する。もし吸収曲線がローレンツ型だと仮定すると、半値巾はその高さに反比例することになるが、この関係は各ピーク毎に面積で *normalize* したものについて、実験誤差の範囲内で確かめられる。表3図からIおよびSのピークの半値巾はそれぞれ独立に変化し、ステレオブロック構造の試料では、その立体規則度に顕著に依存していることがわかる。つまり、平均4~5個程度のモノマー単位からなるIおよびSブロックがお互に何らかの影響を及ぼし合っていることを示している。一方メトキシル基の半値巾は70°C~90°C附近で狭くなるが、これは側鎖の運動にもとづくものと考えられるから、メチル基に現われる変化はむしろセグメントの運動を反映するとみることが出来る。この場合

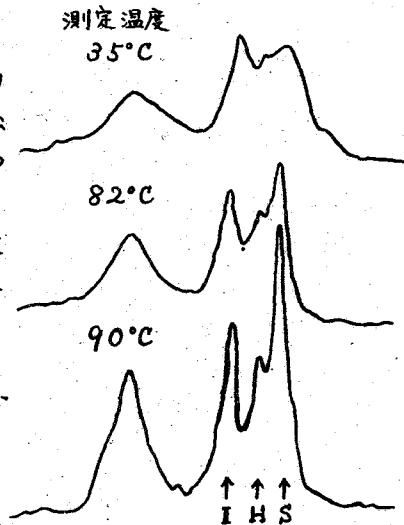


Fig. 2 試料Aのスペクトル (7%, CHCl₃)

合溶媒の効果があるので、固体で測定される α および β 分散とは多少異なるが、*isotactic* と *syndiotactic* の試料について見出されている T_g (ガラス化温度) の差に相当する現象が、この程度の溶液状態にも存在することは興味深い。(固体の場合には T_g として、*isotactic* の場合 45°C, *syndiotactic* の場合 115°C, またステレオブロック共重合体では 60~95°C であることが知られている。) いま変化が起きる温度より低温側での線巾を ΔV_0 , また十分高温側での線巾を ΔV_1 とし、単一の緩和機構を仮定すると、途中の温度における線巾 ΔV と相関時間 T_c の間には近似的に、

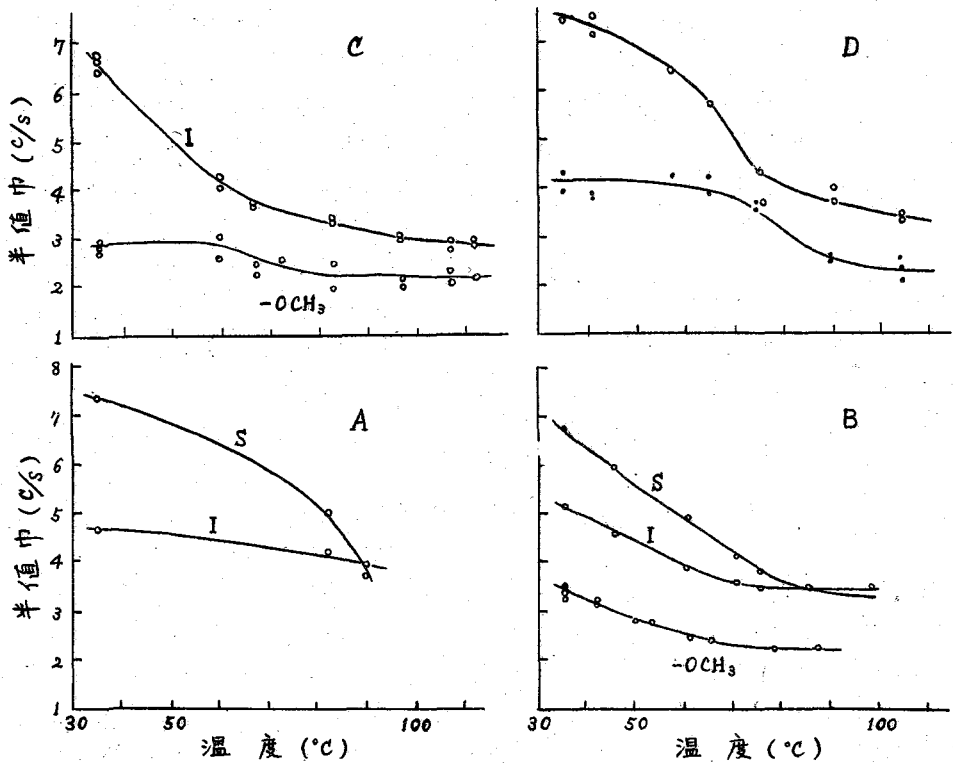


Fig. 3 PMMAの半値巾の温度変化

$$(\Delta\nu)^2 = (\Delta\nu_1)^2 + (\Delta\nu_0^2 - \Delta\nu_1^2) \frac{2}{\pi} \tan^{-1}(2\pi\Delta\nu \cdot \tau_c), \quad (1)$$

の関係がある。そこで τ_c が温度に対して、

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E/RT), \quad (2)$$

の形に書けるとすると、才4図のように相関時間の対数を絶対温度の逆数に対してプロットすることにより、活性化エネルギー E が求まる。磁場の不均一さにもとづく線巾のひろがりには 1.5 c/s と推定されるので、 $\Delta\nu_0$ および $\Delta\nu_1$ の値としてそれぞれ 8.0 c/s および 3.0 c/s を用いると、試料Bに関して、 $E_I = 7.0 \text{ kcal/mole}$ 、および $E_S = 8.9 \text{ kcal/mole}$ を得る。これはかなり大きな運動単位にもとづく現象と考えられる。以上の考察から、溶液中のいわゆるガラス化温度に対応するものは、分子鎖中に含まれるIおよびS単位の比率のみでなく、その配列の様子にも依存して変ることが明らかになったが、さらにくわしいことを知るには、特に室温以下での様子も調べる必要がある。

PEMA: このスペクトルの帰属は才1図に示してあるが、 $\tau = 8.54, 8.72$ および 8.91 p.p.m. に、側鎖のメチル基が A_3B_2 スピン系の

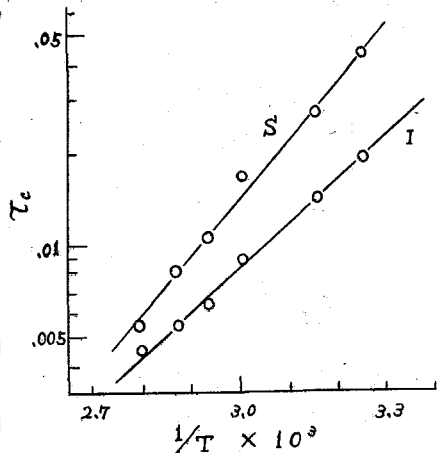


Fig. 4 $\log \tau_c - 1/T$ 曲線

A_3 に相当するスペクトルを与えているために、 α -メチル基の分裂としては、 S ピークと思われ $\tau = 9.03$ p.p.m.の吸収線だけが独立して観測できるにすぎない。 $\tau = 8.72$ および 8.91 p.p.m.のピークは、二つのメチル基の成分が重なっていると解されるが、前者では殆んどが側鎖のメチル基の成分であり、後者は大部分が α -メチル基の成分と考えられる。従ってPMMAの場合と同じ取扱いが困難である。溶媒としてクロロフォルムと四塩化エチレンの二種類を用いた。前者の方が比較的溶解性がよい。また見掛けの粘度を変えるために溶液の濃度はそれぞれ7%および15%で調べた。すべてのスペクトルについて云えることは、まず溶液の濃度が大きい方が吸収線の巾が広くなること、また同じ濃度でもクロロフォルムの方が線巾が狭くなること、次に温度の上昇と共に全体的に線巾がせまくなるわけであるが、特に主鎖に近いプロトンの与える吸収線は顕著に立上りを示すことなどである。PEMAの T_g は約47°Cであるから、PMMAに見られたような現象が α -メチル基に起こることはほぼ予想される。しかしこの場合は先にも述べたように、直接半値巾の変化を読み取ることがむずかしいので、便宜上各吸収線の相対的な高さを目安にとることにする。中央図は各試料について $\tau = 8.54$ p.p.m.のピークを基準として、各ピークの相対的な高さの温度変化を示したものである。側鎖のプロトンによる $\tau = 5.6 \sim 6.2$ p.p.m.のピークも側鎖のメチル基に起因する $\tau = 8.72$ p.p.m.のピークと同じ程度に変化は少ない。このことはPMMAの場合のメトキシル基についても云えることで、室温付近ではもう側鎖が十分運動していることを意味している。しかし主鎖のメチレン基では35°C~100°Cの範囲で高さが2倍にも増加し、 α -メチル基のピークについても50%以上高くなっている。これはやはり主鎖の運動がこの範囲で急に活発になったことに対応していると考えられるが、溶媒の違いと濃度の影響が認められるので更にくわしい検討が必要である。

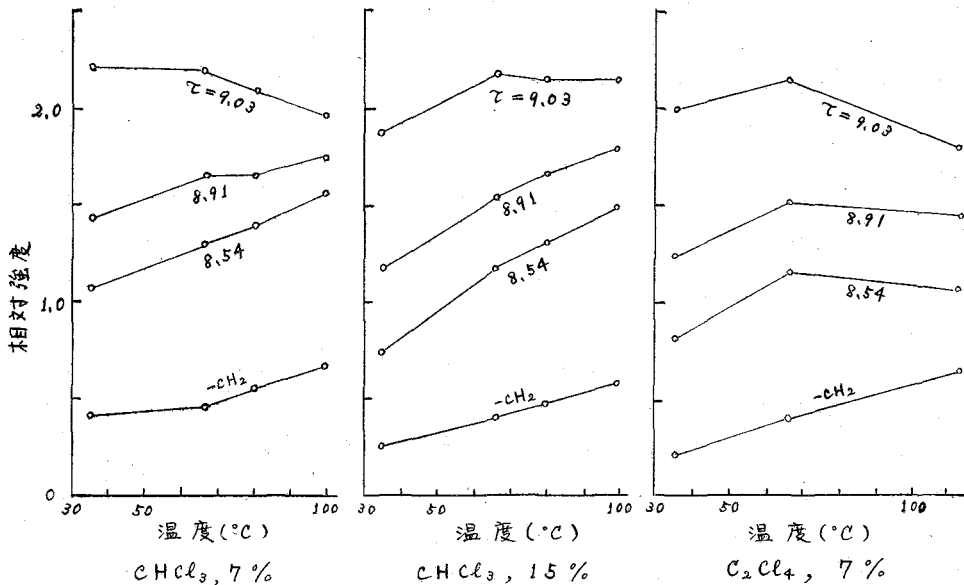


Fig. 5 PEMAの吸収線の温度変化

ポリ塩化ビニル 及び モデル化合物 (2,4,6-トリクロロヘプタン) の NMR スペクトル.

(I). 2,4,6-トリクロロヘプタンの陽子二重共鳴及び温度変化

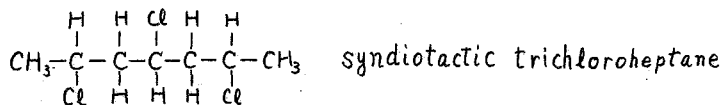
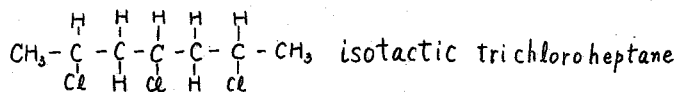
東大理 安部康明 田隅三生 島内武彦
 吳羽竹高機研 佐藤至朗 中條利一郎 長井栄一

Poly vinyl Chloride の CH_2 グループの共鳴線の解析は, Johnson¹⁾, Tincher²⁾ より, 独立に行なわれたが, isotactic unit の解析は全く要していない。即ち Johnson は, isotactic unit とある CH_2 グループと, syndiotactic unit の場合と同様に, triplet を与えるとしているのに対して, Tincher は, このグループの proton は磁氣的に同等ではなく, ABC₂ 系の AB 部分として解析すべきであるとしている。

isotactic PVC のモデル化合物と考えられる meso-2,4-dichloropentane の場合は, CH_2 グループの二つの proton は同等ではなく coupling constant は $14.5 \text{ cps}^{3)}$ であるから, Tincher の解析は妥当のようと思われる。

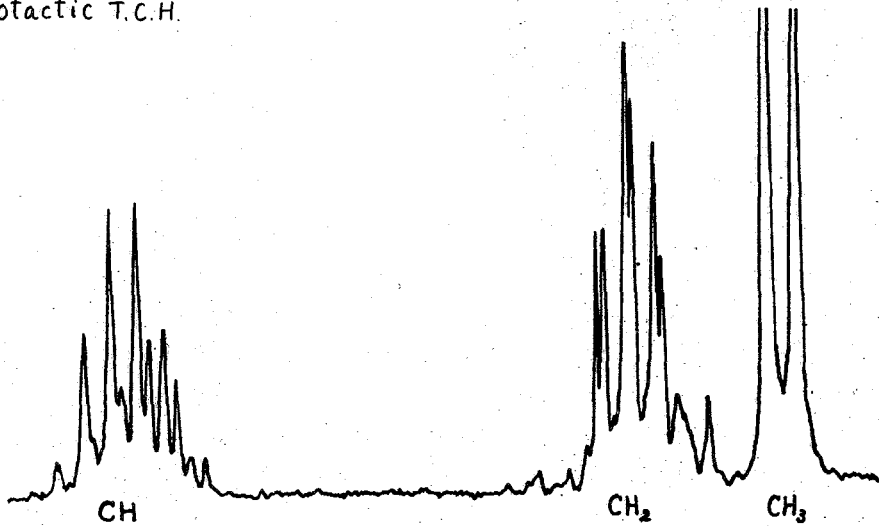
しかし PVC そのものの Spin decoupling の実験によれば⁴⁾, AB 型の quartet は観測されず, 又 decouple された line の位置と, もとのスペクトルの一つの peak の位置と一致することから, PVC の isotactic sequence の CH_2 の二つの proton は, 磁氣的に同等と見なし得るものと思われる。

これ等のことから, PVC のモデル化合物としては, 2,4-dichloropentane よりも分子量の大きな化合物 (3量体, 4量体等) を用いた方がよいものと思われる。以下 2,4,6-Trichloroheptane の NMR スペクトル⁵⁾ について報告する。この化合物には三つの異性体があるが, 立体規則性高分子の命名法に従って, 夫々, isotactic, syndiotactic, heterotactic と呼ぶことにする。



測定は Varian 4311 型 スペクトルメーター (60 Mcps) を用い, Spin decoupling は side band 法によって行った。試料は全て四塩化炭素溶液である。

isotactic T.C.H.



第1図 isotactic T.C.H. の NMR スペクトル

第1図に isotactic T.C.H. のスペクトルを示した。他の異性体が多少混在するが、CH₂ と CH との間で行った spin decoupling の結果と考へ合わせ、CH₂ グループの主な共鳴線は triplet of doublets と考へられる。decouple された CH₂ の共鳴線で doublet は分離されず、時々中の広い Singlet のみが観測されるから、CH₂ グループの二つの proton 間の chemical shift はかなり小さいことが予想される。

CH₃ を飽和させた場合の CH グループの共鳴線は予想されるように、triplet と quintet の重なりが観測され、2,6 の炭素に結合した proton の方が 4 の炭素に結合した proton よりも低磁場側に出る。

4 スピン系のスペクトルの理論⁽⁶⁾ を採用して解析した結果を第1表に示した。

第1表 isotactic T.C.H. の NMR parameter

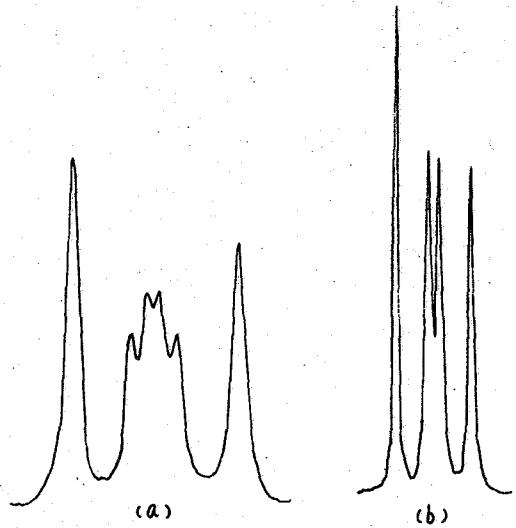
Chemical shift	CH ₃ 8.48	CH ₂ 7.97, 7.87	CH 5.92, 5.82
coupling const.	CH ₃ -CH 6.6	CH ₂ 14.5	CH ₂ -CH 6.6

このスペクトルは温度によって殆んど変化はなく、coupling constant, chemical shift の温度依存性はないと云えよう。

Syndiotactic T.C.H.

CH₂ グループの共鳴線を第2図に示した。このグループの共鳴線は温度依存性を示し、測定温度の上昇に伴い中央の四本の線が2本になる。分解能の範囲では、約 35°C で2本になり、それより高温ではこの2本の線中が小さくなる。又 CH グループの共鳴線も温度によって変り高温ほど分離が大きくなる。

Spin decouplingの実験によれば、 CH_2 は1本になる。室温で観測される中央の4本線が高温で2本になる理由は簡単に云って二つの場合が考えられる。一つは CH_2 グループの二つのproton間にchemical shiftがあり、温度の上昇に伴ってこれがなくなる場合、もう一つの可能性は二つのproton間にchemical shiftはなく、coupling constantが温度によって変化する場合である。 CH_2 と CH とのchemical shiftはcoupling constantよりも十分に大きいから、 CH_2 グループ内のchemical shiftが小さく変化しても、 CH グループの共鳴線には著しい変化は認められぬはずである。



第2図 Syndiotactic T.C.H.の CH_2 グループの共鳴線 (a) 25°C (b) 125°C

第2表に、室温で測定されたスペクトルの解析から得られたパラメーターを示す。

第2表 syndiotactic T.C.H.のNMR parameter (at 25.0°C)

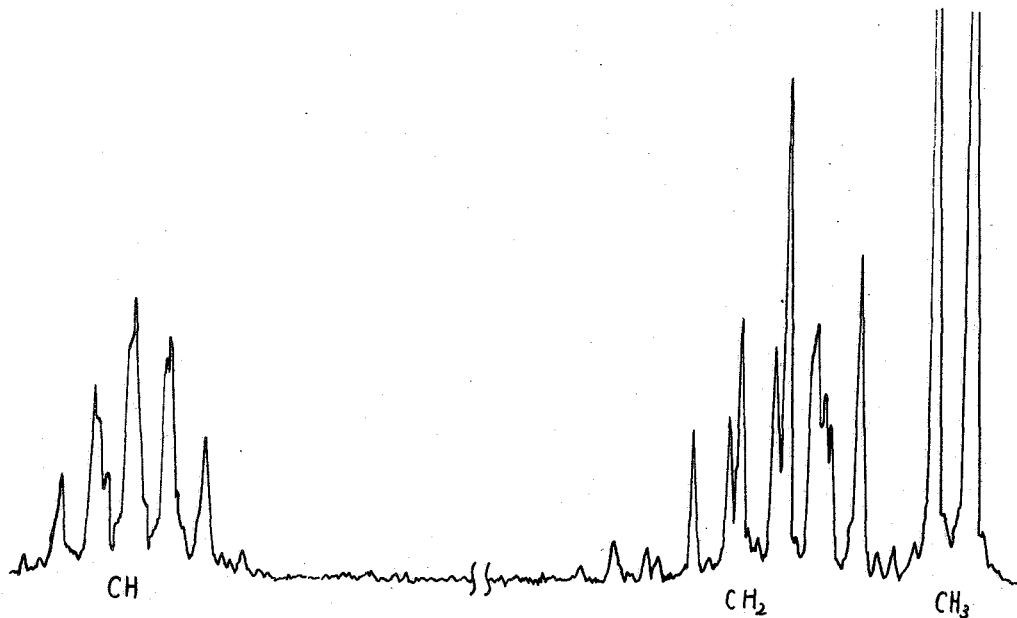
Chemical shift.	CH_3	CH_2	CH
	8.48	8.06, 8.00	5.75, 5.64
Coupling const.	CH_3-CH	CH_2-CH	CH_2
	6.6	10.3, 3.3	15.5

coupling constantをこの表のまま、 $\delta_{\text{CH}_2} \rightarrow 0$ の極限をとれば、定性的には(b)のようなpatternにはなるが、観測されたものと一致せず、観測事実の説明のためにはchemical shiftの差をなくすと共にcouplingの温度変化も考慮しなくてはならない。

Heterotactic T.C.H.

CH_2 グループの共鳴線は2,4-dichloropentaneのmeso及びracemicの CH_2 グループの共鳴線の重ね合わせに近いことが期待される。第3図にこの化合物のスペクトルを示した。高磁場側にracemicに対応するもの、低磁場側にmesoに対応する共鳴線が認められる。第4図には CH からdecoupleされた CH_2 グループの共鳴線を示す。AB型のquartetとsingletとが観測される。irradiation frequencyを一定にしたままにdecoupleすると、meso又はracemicのいずれか一方がdecoupleされても両者が同時にdecoupleされない。図に示したchartは、irradiation frequencyをかえて、両者がdecoupleするよき条件で行ったが、まだ充分ではない。

第3表に室温の測定スペクトルから得られたparameterを示した。mesoの部分は



第3図 heterotactic T.C.H. のスペクトル

温度には殆んどよらないが, racemic の部分は温度によって僅かに変化するが, 換の重なりが有るために, その詳細は不明である。

第3表 heterotactic T.C.H. の parameter

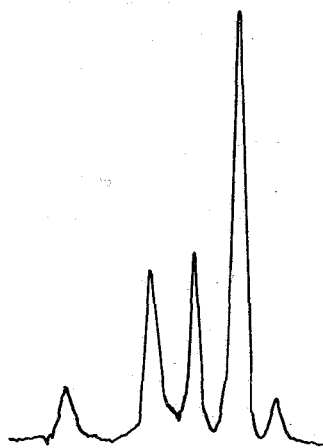
Chemical shift.	CH ₃	CH ₂ [*]	CH
	8.50	8.08	8.01, 7.75
Coupling const.	CH ₃ -CH	CH ₂ -CH [*]	CH ₂ [*]
	6.6	8.4, 10.3, 3.3	14.5

* r は racemic, m は meso の部分を示す。

2,4-dichloropentane では, meso は殆んど温度によらないが, racemic は温度によって, coupling constant が変化する。可能な conformation にわたってとった平均値が観測されるのである。この点を解析し報告する。

References

- (1) U. Johnsen J. Polym. Sci. 54 S6 ('61)
- (2) W. C. Tincher J. Polym. Sci. 62 S148 ('62)
- (3) 佐藤ら. NMR 討論会 (1963) J. Polym Sci (in press)
- (4) 佐藤ら. 日本物理学会(秋大) (1963), J. Polym Sci (in press)
- (5) 守部, 田岡, 島内. 高分子学会(京大) (1964)
- (6) Y. Fujiwara and S. Fujiwara Bull. Chem. Soc. Japan 37 1005 ('64)



第4図 CH から decouple された CH₂ の共鳴後

ポリ塩化ビニル及びモデル化合物(2,4,6-トリクロロヘプタン)のNMRスペクトル

(II) ポリ塩化ビニルのNMRスペクトル及びモデル化合物の主鎖構造に関する考察

東大理

森部康明 田隅三生 島内武彦

ポリ塩化ビニル(PVC)はシンジオタクチックな単位とアイソタクチックな単位との不規則な繰り返しから構成されており(図1)、そのスペクトル(図2)は環境の異なる種々の陽子によるものな重なりと考えられる。

CH₂陽子に帰属される高磁場の quintet は synd-CH₂ による部分と iso-CH₂ による部分の重なりと考えられ、quintet をこれら二つの部分に分割すれば、強度比から立体規則性を知ることが出来る。これについては二つの異なる意見が Johnson⁽¹⁾ (図3) と Tincher⁽²⁾ (図4) により報告されている。両者の違いは、iso-CH₂ の二つの陽子を A と見れば A₂ と見れば AB と見れば A₂ と見れば AB と見れば A₂ にあり、PVC の二重共鳴スペクトルは前者を支持し、アイソタクチック部分の二単位モデルである meso-2,4-dichloropentane (meso-DCP)⁽³⁾ (図7) のスペクトル⁽⁴⁾⁽⁵⁾ (図5) 解析結果は後者を支持する。赤外スペクトルから PVC の synd-CH₂ と iso-CH₂ の存在比を求めてみると、Johnson の方法によって得られる値のみに近い結果を得る。

CH 陽子に帰属される低磁場の quintet は、synd-CH, iso-CH, hetero-CH のそれぞれによる部分の重なりと考えられる。二重共鳴スペクトルでは三本のシグナルが見られ、Bovey 等⁽³⁾ により高磁場から順に iso-CH, hetero-CH, synd-CH に帰属されたがこれを確かめる実験的の事実はまだ得られていない。

また、モデル化合物の炭素鎖の形を決定することが出来れば、結晶性に乏しく X線解析では決め難い PVC の主鎖の形(chain conformation)を類推することが出来る。

以上、PVC の NMR スペクトル、モデル化合物の炭素鎖の形について、前講演で報告される 2,4,6-trichloroheptane (TCH) (図8) の NMR スペクトル解析結果をもとに考察してみた。

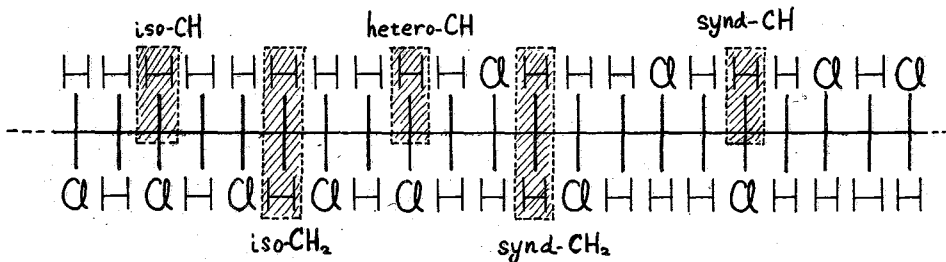


図1 ポリ塩化ビニル(PVC)

PVCのNMRスペクトル

PVCのCH₂基のスペクトルの解析については先に触れたように二つの異なる意見が述べられているが、事実を良く説明するJohnsonの解釈で残された一つの疑問は、iso-CH₂の二つの水素を等価と見做し得るかということである。アイソタクチック部分の三単位モデルであるiso-TCHのCH₂基のスペクトル(図6)は、バンド中が広くなればtripletとなり、CH陽子からデカップルされるとsingletになる。スピン系はAA'XY系かAA'であるとして解釈され、CH₂基の陽子の間のシフトは6 cpsであり、meso-DCPの15.1 cps⁽¹⁵⁾、Tincherが用いた17 cpsより小さな値(約10 cps)である。三単位モデルは高分子のかなり良いモデルであると考えられるので、PVCにおいても事情は同様であろう。

即ちPVCのiso-CH₂基のスペクトルはAA'X₂系かAA'として解析されるべきであり、AA'間のシフトは~6 cpsまたはそれ以下であろう。高分子のスペクトルはバンド中が大きいので実際にはA₂X₂系かA₂と見做してよく、スペクトルはtripletになると思われる。これはJohnsonの方法を支持する。少なくとも、二単位モデルのmeso-DCPでABX₂系であるからTincherの方法が妥当であるというDoshocilomの結論⁽¹⁴⁾は否定される。

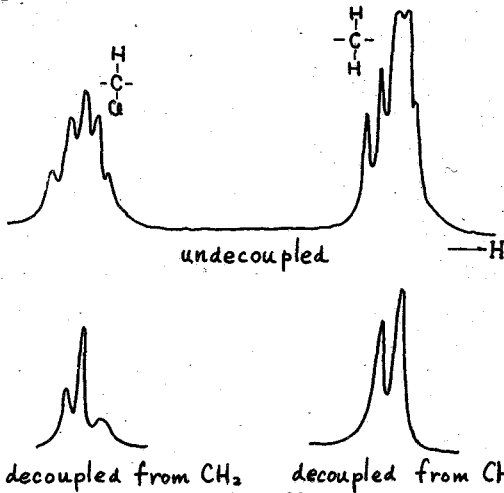


図2. PVCのNMRスペクトル

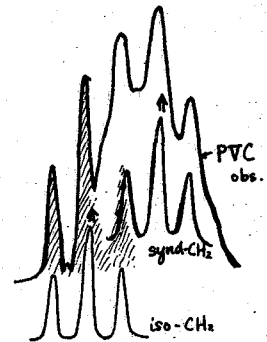


図3. Johnsonによる解析

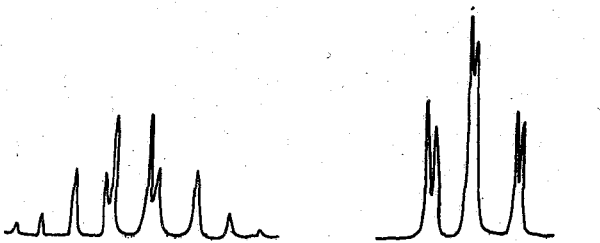


図5. meso-DCPのCH₂スペクトル⁽¹⁵⁾

図6. iso-TCHのCH₂スペクトル

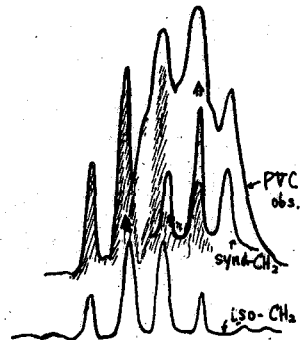


図4. Tincherによる解析

PVCのCH₂基のスペクトル全体の解釈については未だ疑問が残る。quintetのうち、synd-CH₂による高磁場の部分に更に別のバンドが見られる試料もあり、iso-CH₂による低磁場の二本はバンド中が小さいがこの理由も明らかでない。

三単位モデルではあるが iso-CH₂を一つしか持たぬ hetero-TCH の、この iso-CH₂によるシフトは meso-DCP のものに近く似ている。PVCの iso-CH₂のスペクトルが、二つ続いた iso-CH₂基を持つ iso-TCH のスペクトルに似ると言うことから

PVCではアイソタクト部分がシンジオタクト部分とそれぞれ比較的に長いブロックを作っているのではなかと推定される。また、アイソタクト部分が連続して続けば、炭素鎖はらせん構造をとって巻き戻し等の運動が許されるため、動き難い平面に成るシンジオタクト部分よりシャープなバンドを与えると言う説明も可能であると思われる。

三単位モデルの三つの異性体の4の炭素のCHは両側がCH₂であるので、PVCの synd-CH, iso-CH, hetero-CH のモデルに於ける等である。この4の炭素のCHの化学シフトは、synd-TCHで5.75, hetero-TCHで5.79, iso-TCHで5.92であるので、PVCの二重共鳴スペクトルで見られる三本のバンドは高磁場から順に iso-CH, hetero-CH, synd-CH に帰属されるのが適当であろう。これは Bovey 等によるものと一致する。

モデル化合物の主鎖の形

モデル化合物で測定される結合定数は、C-C結合のまわりの内部回転の結果生ずる種々の回転異性体における値の平均値であると推定される。この平均に主に寄与するものはごく少数に限られるであろう。二単位モデルDCPの安定な形は既に赤外スペクトルで決定され、racemi-DCPでTT形、meso-DCPでTG形(及び鏡像のGT形)をとっていることが分っている(図7)。一方NMRスペクトルの解析から racemi-DCP

では $J_{\alpha\beta} \neq J_{\alpha\beta'}$,
meso-DCPでは $J_{\alpha\beta} \approx J_{\alpha\beta'}$ (H_αはCH陽子、H_β, H_{β'}はCH₂陽子) と言う結果が得られており、これは赤外スペクトルで得られた結果を用いて次のように説明可能であると見られる。racemi-DCPはTT形一つを主にとっているので H_αはH_βにトランス、H_{β'}はゴーシェ位置

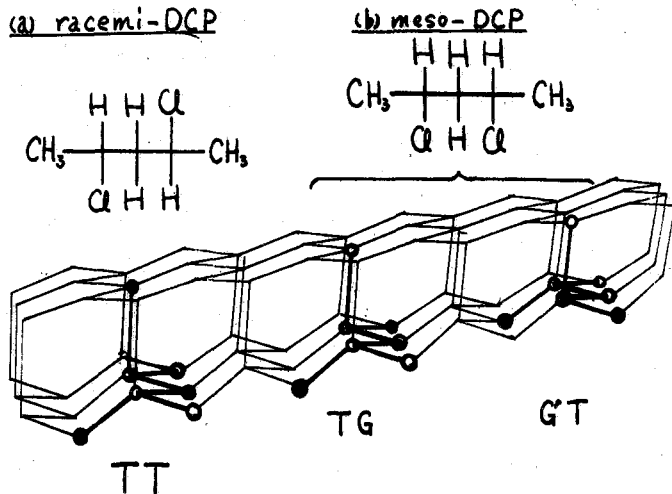


図7. 2,4-dichloropentane (DCP)の安定形

にあり、一般に $J_{\alpha} \neq J_{\beta}$ であるので $J_{\alpha\beta} \neq J_{\beta\alpha}$ と成る。meso-DCPは安定さにおいて全く同等のTG形とG'T形とを成っており、TG形でH α がH β にトランス、H β にゴーシユの位置にあるとすると、G'T形ではH α はH β にゴーシユ、H β にトランスの位置に成るため、平均されて $J_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(J_{\alpha\beta} + J_{\beta\alpha}) = J_{\alpha\beta}$ と成る。

これと同じ説明を三単位モデルTCHのスペクトルの解析結果について行くと、この化合物の安定形を決めることが出来る。単結合のまわりの内部回転ポテンシャルと、CH $_2$ 、Cl基の立体障害を考慮して、最も安定に存在

し得ると考えられる形を選び出してみると(図8)に示したものが得られる。

synd-TCHの解析から $J_{\alpha\beta} - J_{\beta\alpha} = 7 \text{ cps}$ が得られるが、TTGG(G'G'TT)形と成っているとすれば鏡像の間の平均で $J_{\alpha\beta} \approx J_{\beta\alpha}$ と成るはずであり、また実測された $J_{\alpha\beta}$ 、 $J_{\beta\alpha}$ の差がかなり大きいことから、この化合物は殆んどTTTT形一つと成っていると考えられる。これは赤外スペクトル、双極子モーメントから得られる結果と一致する⁽⁷⁾。

iso-TCHのスペクトルの解析からは $J_{\alpha\beta} = J_{\beta\alpha}$ が得る。これよりこの化合物の安定形はTGTG(G'TG'T)であると結論される。

(引用文献)

- 1) U. Johnsen J. Polymer Sci 54 (1961) 56
- 2) W.C. Tincher J. Polymer Sci 62 (1962) 8148
- 3) F. A. Bovey et al. J. Chem. Phys. 39 (1962) 1199
- 4) D. Daskoçilova J. Polymer Sci 62 (1964) 421
- 5) 佐藤, 中条, 長井 第3回NMR討論会(1963大阪)
- 6) T. Shimanochi and M. Tasumi Spectrochim Acta 17 755 (1961)
- 7) 島村, 田隅, 島内 第13回高分子年次大会(1964京都)

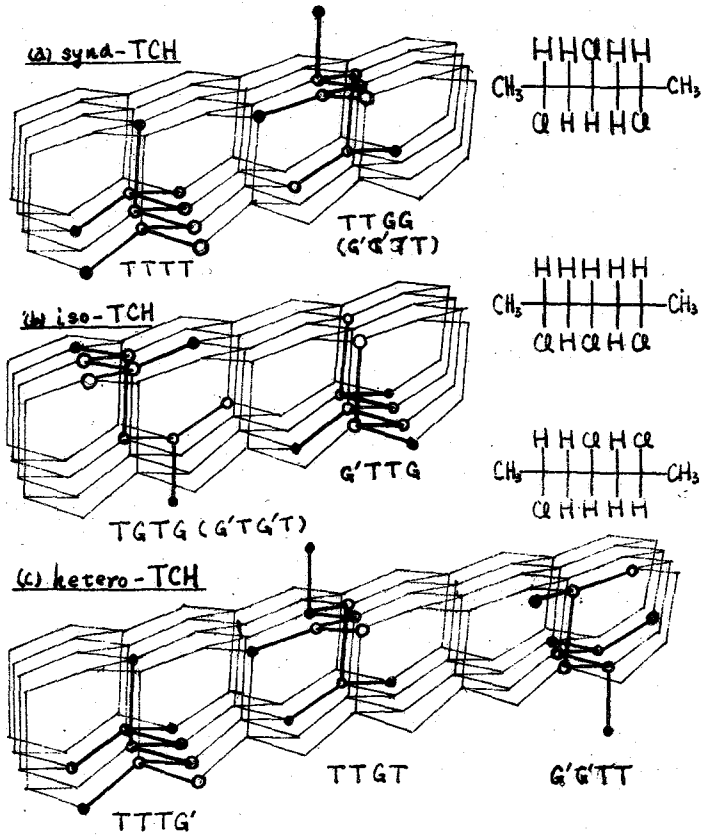


図8. 2,4,6-trichloroheptane (TCH) の回転異性体

ビニル高分子のNMR III

ポリビニルアルコール

東大理 藤原鎮男 藤原謙 袋井登美
倉し 藤井冽

1. 序論

ビニル系ポリマーの溶液中における コンホーメーション および 立体規則性に関する知見を得る為には 先に我々は そのモデル化合物として 2,4-二置換ペンタン 並びに 2,4,6-三置換ヘプタンを用い それらのスピン系の 高分解能 NMRスペクトルの解析方法と解析に基づく 種々の可能なパターンを報告し 立体規則性, コンホーメーション決定の可能性を示した。^{1,2)}

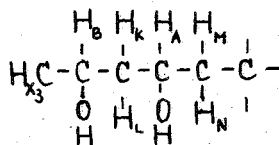
ビニル系ポリマーの内 側鎖が反捲しあう ポリビニルアセテートについては, その立体規則性, コンホーメーション および それらの関連について すでに報告した。²⁾ 今回は 側鎖の引き合う ポリビニルアルコールについて モデル化合物 2,4-ペンタンジオール 2,4,6-ヘプタントリオールの種々の異性体を分離精製し その各々のスペクトルの解析を行い その取り得るコンホーメーションの推定 および 溶媒効果によるコンホーメーション決定要因の検討を行う。

2. 実験 および 結果

2,4-ペンタンジオール 並びに 2,4,6-ヘプタントリオールを合成し それらを アイソタクチック(メソ) シンジオタクチック(ラセミ) ヘテロタクチックの各々に相当する立体異性体に分離し 10%ピリジン溶液, 10%重水溶液を調製した。NMRスペクトルは 60 Mc/sec で観測, 線間隔の決定は サイドバンド法によった。

a) ピリジン溶液中での PVAモデル化合物

PVAの二量体および三量体モデル化合物は 立体規則性の相違により メチレンおよびメチン両領域で著しく異ったスペクトルを与える。立体規則性の等しい二量体と三量体とでは メチレン領域のスペクトルに ほとんど差異が認められない。測定スペクトル 計算スペクトルを 図-1, 図-2に 解析結果を表に示した。



メチレン領域のスペクトルに ほとんど差異が認められない。測定スペクトル 計算スペクトルを 図-1, 図-2に 解析結果を表に示した。

シンジオタクチック二量体では, メチレンシグナルは みかけは トリアレット³⁾あり その三本線の強度比は 1:2:1よりやや > < ずれ ほぼ 1:1.7:1となっており 三量体では やはり トリアレットと観測されるが 強度比は 更に < ずれて むしろ 1:1:1に近づき 中央線の線中の増加がみられる。よって二量体のメチレンのプロトン間にはケミカルシフトの差がほとんどないが 三量体では ケミカルシフトにわずかなではあるが差が生じ 又 スピン結合定数の値の差の測定が可能となった。スピン結合定数間の関係は $J_{AK} = J_{BL}$, $J_{AL} = J_{BK}$ となり,

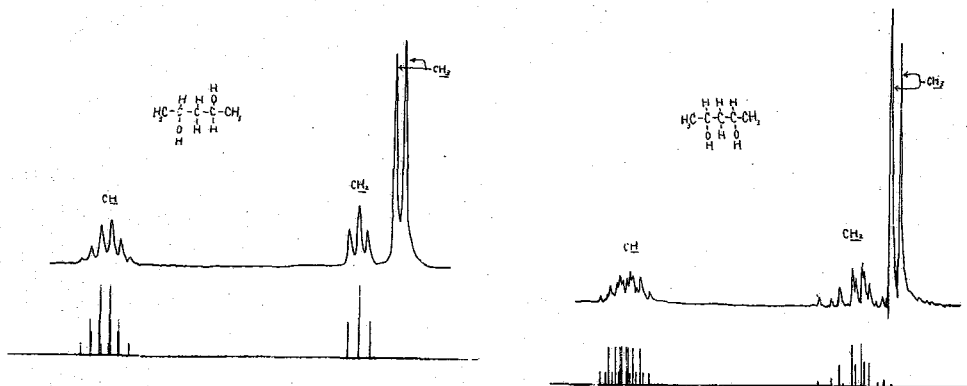


図-1 ピリジン溶液中の二量体モデル

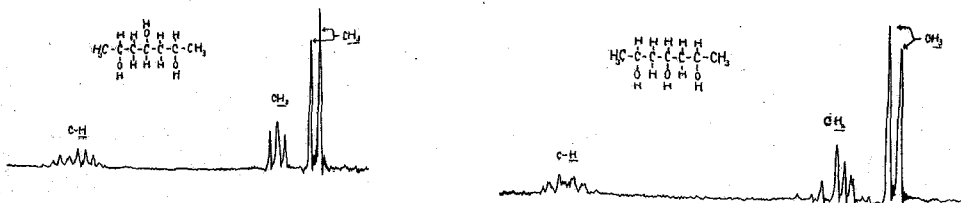


図-2 ピリジン溶液中の三量体モデル

スピン結合定数と化学シフト

		J_{AK}	J_{AL}	J_{BK}	J_{BL}	J_{AX}	J_{KL}	ν_{LK}
シンジオタクチック	二量体	5.5 ± 1.5	5.5 ± 1.5	5.5 ± 1.5	5.5 ± 1.5	6.2	(14.3)	0
	三量体	7.0	4.6	4.6	7.0	6.1	14.1	± 3.6
アイソタクチック	二量体	9.4	3.7	9.4	3.7	6.2	14.3	15.5
	三量体	8.6	3.8	8.6	3.8	6.2	14.1	11.4

差 $J_{AK} - J_{AL} = 2.4 \text{ cps}$ で小さい。

アイソタクチックモデルでは、非対称の複雑なシグナルであり、二量体では、強度が大きくて等しい2本線と、強度が中程度の4本線（線間隔は等しくない）、強度は小さいが、はっきり観測される4本線から成っている。三量体では、みかけのシグナル構成は、二量体と同じ型に属するが、線位置間の配置に多少の変化がみられる。よってメチレンのプロトン間のケミカルシフトには、かなり大きな差がある。

スピン結合定数間の関係は $J_{AK} = J_{BK}$, $J_{AL} = J_{BL}$ であり、差 $J_{AK} - J_{AL} = 6.7$ (二量体), 5.8 (三量体) で大きい。メチン領域のスペクトルは、三量体では、二量体のスペクトルに A K L M 系の A 部分に相当するシグナルが加わるため、みかけ上複雑である。

b) 重水溶液中での PVA の三量体モデル化合物

シンジオタクチック, アイソタクチックモデルのスペクトルを図-3に示す。

ピリジン溶液の場合とは、著しく異ったスペクトルを与え、アイソとシンジオの差異の大半の減少がみられる。メチレン領域のスペクトルは、共にトリプレットであり、メチレンプロトン間のケミカルシフトの差がないが、アイソモデルの場合強度比は $1:2:1$ であるのに対し、シンジオモデルでは、ほぼ $1:4:1$ で、むしろ $1:1:1$ に近く、中央線の線巾が増している。アイソモデルの場合、スピン結合定数の間の関係は $J_{AK} = J_{BL} = J_{AL} = J_{BK}$ であり、シンジオモデルの場合は $J_{AK} = J_{BL}$, $J_{AL} = J_{BK}$ 但し J_{AK} と J_{AL} の差は小さいとみなされる。メチン領域のスペクトルは、シンジオでは、非対称であるが等間隔（この間隔はメチルシグナルの分裂中にも等しい）の6本線である。これはその強度比の関係より、二つの A B K L の A 部分と A K L M N 系の A 部分とのケミカルシフトの差が小さく（ $\approx 3 \text{ cps}$ ）A B K L の A 部分の6本線と A K L M N 系の5本線が、ちようどかさなり合って非対称性を生じたと考えられる。アイソでは、スペクトルが複雑となり、11本の分離した線からなるが、これは二つの A B K L の A 部分の間のケミカルシフトに差があり、又 A K L M N 系の A 部分の間にもケミカルシフトに差があるとして説明できる。二つの A B K L の内の一つの A 部分と A K L M N の A 部分のスペクトルは、シンジオのものと同く一致している。

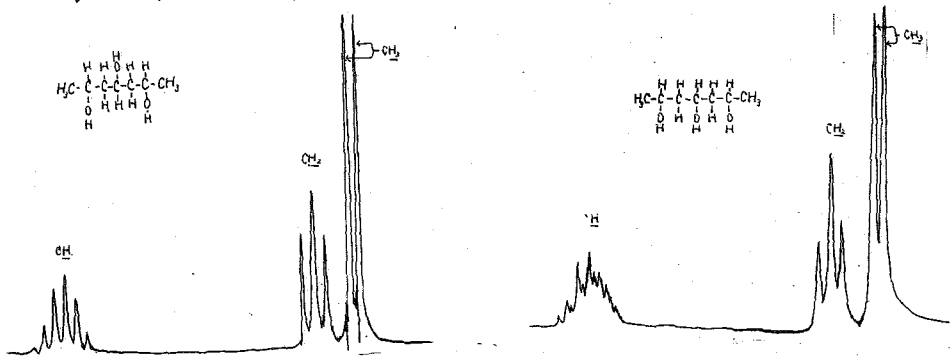


図-3 重水溶液中の三量体モデル

3. 考察

溶媒と分子の間の水素結合が重水溶液中とヒロジン溶液中では異り、スペクトルに著しい相違がみられる。

ヒロジン溶液中において、シンジオタクチックモデルの場合、スピン結合定数の差の小さい事から、ある一つの特定の構造に固定されているのではなくて、二つ又はそれ以上の構造間を回転又は振動しており、アイソタクチックモデルの場合、スピン結合定数の差の大きい事から固定した特定の構造をとっているものと推定される。又スピン結合定数の対称性より、前者はメチレン炭素に關し点対称、後者はメチレンを含む面に關して鏡映の關係にある事を示している。

二量体の可能なコンホーメーションは9種あるが、解析結果を満すものは、アイソモデルでは1コ、シンジオモデルでは2コに限定される。

以上よりアイソタクチックモデルでは、主鎖がTTTTの平面ジグザグ構造をとっていると推定される。シンジオタクチックモデルでは、二量体は主鎖がTG, GTなる構造の間を交換していると考えられる。三量体はこれらの構造間の可能な組合せとして説明される。ヘテロタクチックモデルは、メソ部分とラセミ部分の重なりで説明される。これらの構造は、三つのアルコール基が接近しており、水素結合を作る事により安定化されている。

重水溶液中では、分子はほぼ完全に自由回転をしており、特定のコンホーメーションをとらない。したがって立体異性体間の相違は、ケミカルシフトに多少あらわれるだけで、スピン結合定数には、ほとんど影響してこない事になる。

以上より、ヒロジン溶液中で取った特定のコンホーメーションは、PVAポリマーの分子内の水素結合による安定化によるものであり、重水中では、溶媒と分子間にも同様の作用が存在し、特定のコンホーメーションをとる要因が消失したと推定される。

立体規則性およびコンホーメーションの決定は、スペクトルの完全解析を行う事によって可能である事、立体規則性は主にケミカルシフトの知識により、コンホーメーションは、ケミカルシフトとスピン結合定数の両方によって決定される事を示した。

- 1) 藤原他 14回 日化年会(1964) 東京
- 2) 藤原他 13回 高分子年会(1964) 京都

33 | SOLVENT EFFECTS IN N.M.R. SPECTROSCOPY. I. CHEMICAL
SHIFTS INDUCED BY BENZENE IN SOME STEROIDAL KETONES
AND ACETATES

Norman S. Bhacca

Varian Associates, Palo Alto, California

Dudley H. Williams

Department of Chemistry, Stanford University

Large chemical shifts of proton resonances may be observed on comparison of spectra which have been determined in non-aromatic and aromatic solvents. These shifts may be attributed to the anisotropy of the magnetic susceptibility of aromatic solvents. This paper deals with comparison of the chemical shifts of steroidal protons in benzene and chloroform. The preferential shielding or deshielding in benzene may be explained in terms of collision complex between solvent and solute. Steroids are ideal molecules to investigate such complexes since the shifts of angular methyl can be utilized to uncover the geometry of the complex and in addition the effect of a particular functional group can be investigated at many nuclear sites.

(A) Angular Methyl Groups

Solvent Effects on Angular Methyl Resonances in some Keto Steroids

(δ values in ppm)

<u>Compound</u>		δ CDCl_3	δ C_6H_6	$\Delta = \delta_{\text{CDCl}_3} - \delta_{\text{C}_6\text{H}_6}$
5 α -androstane	C-19	0.79	0.79	0.00
	C-18	0.69	0.71	0.02
5 α -14 α -androstan-1-one	C-19	1.17	0.87	0.30
	C-18	0.69	0.69	0.00
5 α -14 α -androstan-2-one	C-19	0.75	0.59	0.16
	C-18	0.69	0.63	0.06
5 α -14 α -androstan-11-one	C-19	1.03	1.17	-0.14
	C-18	0.67	0.56	0.11
5 α -14 β -androstan-17-one	C-19	0.73	0.72	0.01
	C-18	1.17	0.92	0.25

The negative value of Δ for C_{19} of 5 α -14 α -androstan-11-one is very interesting because this is the sole example in the above table of deshielding being caused by benzene. This observation is very reasonable in terms of collision complex theory, since coordination of the benzene with carbonyl group would be anticipated to cause deshielding of C-19 protons

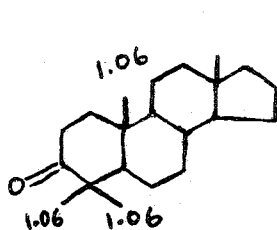
(B) Methyl Group adjacent to Carbonyl

In 4 α -methyl-5 α -androstan-17 β -ol-3-one acetate and 2 α -methyl-cholestan-3-one the equatorial methyl groups adjacent to carbonyl function suffer a small downfield shift as seen below.

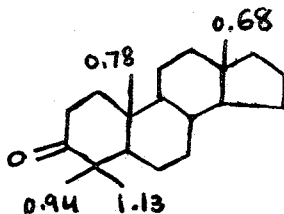
	δ CDCl_3	δ C_6H_6	
C-4 methyl	0.99	1.05	-0.06
C-2 methyl	1.01	1.08	-0.07

Thus axial methyl group would be expected to shield.

This type of correlation may be useful in assignment of methyl resonances especially in triterpene field where a large of unsplit methyl signal may be encountered. A common variety of 4,4-dimethyl-3-keto moiety in steroid may serve as example.



in $CDCl_3$



in C_6H_6

(C) Protons adjacent to carbonyl: Here the axial protons show upfield shift of 0.30-0.70 ppm while equatorial protons resonances all either barely moved or shielded downfield 0.00 to 0.35 ppm.

Spectra analysis of many samples are facilitated by use of two solvent. This will be also discussed in this paper.